

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

СПРАВОЧНИК

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

СПРАВОЧНИК

Под редакцией докт.
техн. наук проф. А. М. Гинберга,
канд. техн. наук А. Ф. Иванова
и канд. техн. наук Л. Л. Кравченко



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1987

Авторы: **Ф. Ф. АЖОГИН**, М. А. БЕЛЕНЬКИЙ, И. Е. ГАЛЛЬ, М. И. ГАРБЕР, В. Е. ГЕНКИН, А. М. ГИНБЕРГ, Т. А. ГИНБЕРГ, К. М. ГОРБУНОВА, Э.-С. Б. ДАВИДАВИЧЮС, П. И. ДЫМАРСКАЯ, А. Ф. ИВАНОВ, М. В. ИВАНОВ, Т. А. ИВАНОВА, Л. И. КАДАНЕР, Б. Я. КАЗНАЧЕЙ, А. А. КЕТКОВИЧ, Ю. М. КОБЕЛЕВ, Л. Л. КРАВЧЕНКО, И. Ф. КУШЕВИЧ, Н. М. ПРУТКОВА, О. И. РАТЬКО, Р. С. САЙФУЛЛИН, Л. Д. СЕДОВА, В. А. СИНЕЛЬНИКОВ, К. Ф. СКВОРЦОВ, И. И. СТАВНИЦЕР, Н. Я. ФЕДOTOVA, А. А. ФЕДУЛОВА, М. Е. ФРОЛОВ, А. Л. ЧЕГОРЯН, М. И. ШАЛКАУС-КАС, А. И. ШИЛИН, М. А. ШЛУГЕР, А. П. ЭЙЧИС, А. И. ЯГМИНАС

Рецензент: заслуженный деятель науки и техники РСФСР докт. хим. наук проф. Ю. А. Клячко

УДК 621.357 (083)

Гальванотехника: Справ. изд. **А ж о г и н Ф. Ф.**, Беленький М. А., Галль И. Е. и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.

Обобщены сведения о прикладной электрохимии и гальванотехнике. Приведены данные о новейших процессах гальванотехники и гальванопластики. Рассмотрены особенности промышленного применения гальванических процессов, обеспечивающих надежность и долговечность изделий. Описаны методы подготовки поверхности и нанесения покрытий, металлизации неметаллических материалов, гальванопластические процессы. Систематизированы данные о современном гальваническом оборудовании.

Для инженерно-технических работников предприятий и организаций различных отраслей промышленности. Ил. 55. Табл. 255. Библиогр. список 312 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	11
1. Назначение и выбор гальванических покрытий (Э.-С. Б. Давидавичюс)	13
1.1. Обозначение покрытий	13
1.2. Выбор покрытий в зависимости от условий эксплуатации	18
2. Общие сведения о материалах, применяемых в производстве гальванических покрытий (Э.-С. Б. Давидавичюс)	24
2.1. Вода	24
2.2. Добавки к растворам и электролитам	25
2.3. Основные материалы для нанесения покрытий	25
2.4. Аноды	25
2.5. Кислоты, щелочи и вспомогательные материалы	41
3. Механические методы подготовки поверхности (М. И. Гарбер)	44
3.1. Общие сведения	44
3.2. Качество поверхности и методы его оценки	46
3.2.1. Шероховатость поверхности	46
3.2.2. Волнистость поверхностей	47
3.2.3. Поверхность с регулярным микрорельефом	48
3.2.4. Количественная оценка качества поверхности	49
3.2.5. Контроль внешнего вида поверхности	50
3.3. Требования к качеству поверхности	52
3.4. Декоративное шлифование	54
3.5. Декоративное полирование	57
3.6. Крацевание	58
3.7. Обработка абразивными лентами	60
3.8. Обработка гальтованием	60
3.9. Обработка в перфорированных барабанах и колоколах (подводное шлифование и полирование)	64
3.10. Обработка вибрационная (виброгальтование)	64
3.11. Обработка планетарная (гальтование деталей с планетарным вращением)	70
3.12. Центробежно-ротационная каскадная обработка	71
3.13. Абразивная обработка в магнитном поле	71
3.14. Магнитно-гидроабразивная обработка	72
3.15. Гидромеханическая обработка	72
3.16. Центробежная обработка	72
3.17. Обработка гальваноабразивная	73
3.18. Струйно-абразивные методы обработки	73
3.18.1. Пескоструйная обработка	74
3.18.2. Гидропескоструйная обработка	74
3.18.3. Дробеструйная обработка	76
3.18.4. Дробеметная обработка	79
3.19. Новые методы декоративной отделки поверхности	79
3.19.1. Алмазное точение и фрезерование	79
3.19.2. Алмазное выглаживание	80
3.19.3. Обкатывание цилиндрическими роликами и шариками	81
3.19.4. Вибрационное обкатывание	81
3.20. Ультразвуковая обработка	83
3.21. Шлифующие материалы	83
3.22. Полирующие материалы	83
3.23. Шлифующие и полирующие пасты	84
3.24. Шлифовальный и полировальный инструмент	86
3.25. Оборудование и приспособления для шлифования и полирования	86
Библиографический список	86
4. Химические и электрохимические методы подготовки поверхности (М. И. Гарбер)	87
4.1. Общие сведения	87
4.2. Обезжиривание в органических растворителях	91
4.3. Химическое обезжиривание в щелочных растворах	96

4.4. Химическое обезжиривание в моющих средствах	101
4.5. Обезжиривание в растворяюще-эмульгирующих средствах	103
4.6. Эмульсионное обезжиривание	105
4.7. Электрохимическое обезжиривание	107
4.8. Ультразвуковые методы обезжиривания	110
4.9. Совмещенное обезжиривание и травление	114
4.10. Промывка	115
4.11. Методика определения чистоты обезжиренной поверхности	116
4.12. Травление металлов и сплавов	118
4.13. Ингибиторы травления	119
4.14. Химическое травление углеродистых сталей и чугуна	121
4.15. Химическое травление коррозионноустойчивых сталей	125
4.16. Химическое травление меди и ее сплавов	128
4.17. Химическое травление алюминия и его сплавов	128
4.18. Травление титана и его сплавов	131
4.19. Химическое травление магния и его сплавов	133
4.20. Химическое травление кобальта, никеля, суперникеля, бериллия, молибдена, вольфрама, никрома, константана, мельхиора, монель-металла	134
4.21. Электрохимическое травление	135
4.22. Снятие травильного шлама	138
4.23. Травление в ультразвуковом поле	139
4.24. Специальные методы травления	140
4.25. Химическое и электрохимическое фрезерование	142
4.26. Активация поверхности перед нанесением покрытий	146
4.27. Пассивирование поверхности перед нанесением покрытий	147
4.28. Химическое полирование	150
4.29. Электрохимическое полирование	150
Библиографический список	153
5. Процессы электрохимического осаждения металлов и сплавов	155
5.1. Гальванические покрытия цинком и кадмием (Ф. Ф. Азжогин)	155
5.1.1. Свойства цинковых и кадмиевых покрытий	155
5.1.2. Защитные свойства цинковых и кадмиевых покрытий	156
5.1.3. Электролиты цинкования и кадмирования	157
5.1.4. Цинкование	158
5.1.5. Кадмирование	163
5.1.6. Сплавы на основе цинка (А. Ф. Иванов)	166
5.1.7. Сплавы на основе кадмия	168
5.2. Меднение (М. А. Беленький)	170
5.2.1. Меднение в кислых электролитах	171
5.2.2. Меднение в щелочных электролитах	173
5.2.3. Сплавы на основе меди	179
5.3. Никелирование (М. А. Беленький)	186
5.3.1. Сульфатные электролиты	187
5.3.2. Фторборатные электролиты	196
5.3.3. Сульфаматные электролиты	197
5.3.4. Черное никелирование	198
5.3.5. Сплавы на основе никеля	199
5.4. Кобальтирование (И. Е. Галль)	200
5.5. Железнение (И. Е. Галль)	202
5.5.1. Сплавы железа	208
5.6. Хромирование (М. А. Шлугер)	210
5.6.1. Общие сведения	210
5.6.2. Подготовка поверхности перед хромированием	212
5.6.3. Стандартный электролит хромирования	214
5.6.4. Структура и свойства электроосажденного хрома	218
5.6.5. Электролиты с добавками фторида и других анионов, содержащих фтор	220
5.6.6. Сверхсульфатный электролит	222
5.6.7. Тетрахроматный электролит	223

5.6.8. Электролиты с добавками катионов цинка и кадмия	225
5.6.9. Электролиты для черного хромирования	226
5.6.10. Электролиты с добавками органических соединений	227
5.6.11. Проточное и струйное хромирование	227
5.6.12. Многослойные покрытия	228
5.6.13. Пористое хромирование	229
5.6.14. Размерное хромирование	230
5.6.15. Технологические особенности хромирования	233
5.6.16. Термическая и механическая обработка хромированных деталей	234
5.6.17. Удаление недоброкачественных покрытий	236
5.6.18. Экспресс-контроль электролита хромирования	236
5.6.19. Неполадки при хромировании и их причины	237
5.6.20. Микролегированные хромовые покрытия	239
5.7. Свинцевание (А. Ф. Иванов)	240
5.7.1. Осаждение свинца	240
5.7.2. Осаждение сплавов свинца	243
5.8. Покрытие оловом (лужение) и его сплавами (Н. Я. Федотова)	249
5.8.1. Свойства и применение покрытий оловом	249
5.8.2. Сравнительная характеристика электролитов лужения	250
5.8.3. Лужение из кислых электролитов	251
5.8.4. Лужение из щелочных электролитов	254
5.8.5. Оплавление покрытий	255
5.8.6. Осаждение блестящих оловянных покрытий	256
5.8.7. Осаждение покрытий сплавами на основе олова	257
5.9. Серебрение (И. Ф. Кушечвич)	262
5.9.1. Свойства и применение серебряных покрытий	262
5.9.2. Катодные и анодные процессы	265
5.9.3. Составы электролитов и режимы электролиза	267
5.9.4. Защита серебра от потуснения	270
5.9.5. Эксплуатация ванн серебрения	271
5.9.6. Электроосаждение сплавов серебра	272
5.10. Золочение (И. Ф. Кушечвич)	277
5.10.1. Свойства и применение золотых покрытий	277
5.10.2. Катодные и анодные процессы	279
5.10.3. Составы электролитов и режимы электролиза	281
5.10.4. Электроосаждение сплавов золота	283
5.10.5. Эксплуатация ванн золочения	285
5.11. Осаждение металлов платиновой группы	287
5.11.1. Осаждение платины (А. Ф. Иванов)	287
5.11.2. Электроосаждение родия (Л. И. Каданер)	289
5.11.3. Электроосаждение палладия (Л. И. Каданер)	294
5.11.4. Электроосаждение рутения	298
5.11.5. Электроосаждение иридия	300
5.11.6. Электроосаждение осмия	301
5.12. Осаждение редких металлов (А. Ф. Иванов)	301
5.12.1. Осаждение индия	301
5.12.2. Осаждение рения	304
5.12.3. Осаждение галлия	306
5.12.4. Осаждение таллия	307
5.12.5. Осаждение бериллия	308
5.12.6. Осаждение висмута	309
5.12.7. Осаждение ванадия	310
5.12.8. Осаждение ниобия	310
5.12.9. Осаждение циркония	311
5.12.10. Осаждение германия	312
5.12.11. Осаждение титана	312
5.12.12. Осаждение вольфрама	314
5.12.13. Осаждение молибдена	317
5.13. Композиционные покрытия (Р. С. Сайфуллин)	319

5.13.1. Введение	319
5.13.2. Нанесение композиционных покрытий	320
5.13.3. Дисперсная фаза и суспензии для получения композиционных покрытий	320
5.13.4. Общие свойства КЭП и их применение	322
5.13.5. Разновидности способов нанесения покрытий	324
5.13.6. Оборудование и технологические приемы при нанесении КЭП	325
Библиографический список	325
6. Схемы технологических процессов нанесения электролитических и химических покрытий (М. А. Беленький)	326
7. Гальванические магнитные покрытия (Т. А. Гинберг, О. И. Ратько)	330
7.1. Общие сведения	330
7.2. Подготовка поверхности подложки к электроосаждению магнитных пленок	331
7.3. Осаждение подслоя	332
7.4. Осаждение магнитного сплава	334
7.5. Магнитотвердые сплавы	336
7.6. Химическое осаждение магнитных пленок	342
7.7. Стабилизирующий отжиг пленок	343
7.8. Нанесение защитного покрытия	343
Библиографический список	344
8. Применение периодического тока и ультразвука в процессах электроосаждения металлов и сплавов (А. М. Гинберг, Т. А. Иванова)	344
8.1. Применение периодического тока при электроосаждении	344
8.2. Применение ультразвука	351
8.3. Основные особенности покрытий, получаемых при реверсировании тока	352
8.4. Составы электролитов и режимы осаждения	352
8.4.1. Цинкование	352
8.4.2. Кадмирование	354
8.4.3. Лужение и свинцевание	355
8.4.4. Меднение	356
8.4.5. Никелирование	358
8.4.6. Хромирование	359
8.4.7. Железнение	360
8.4.8. Покрытие благородными металлами	360
8.4.9. Электроосаждение сплавов	363
Библиографический список	364
9. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование) (К. М. Горбунова, М. В. Иванов)	365
9.1. Общие сведения	365
9.2. Механизм процессов химического восстановления металлов	369
9.3. Химическое никелирование	372
9.3.1. Никельфосфорные покрытия	372
9.3.2. Покрытия никель — бор	382
9.3.3. Никелевые покрытия	394
9.4. Химическое кобальтирование	396
9.5. Применение химически осажденных покрытий	400
Библиографический список	401
10. Нанесение гальванических покрытий на легкие и тугоплавкие металлы и сплавы (А. М. Гинберг)	402
10.1. Легкие металлы	402
10.1.1. Алюминий и его сплавы	402
10.1.2. Гальванические покрытия магния и его сплавов	417
10.1.3. Гальванические покрытия титана и его сплавов	420
10.2. Гальванические покрытия тугоплавких металлов и сплавов, коррозионностойких сталей	424
10.2.1. Нанесение гальванических покрытий на молибден и вольфрам	424
10.2.2. Осаждение гальванических покрытий на хромистые и хромо-никелевые стали	424

11. Пассивирование металлических покрытий (Л. Л. Краченко, А. М. Гинберг)	431
11.1. Хроматное пассивирование цинковых и кадмиевых покрытий	432
11.1.1. Химическое пассивирование	432
11.1.2. Электрохимическое пассивирование	437
11.2. Хроматное пассивирование меди	439
11.3. Пассивирование серебра	443
11.4. Пассивирование никеля	446
11.5. Пассивирование олова	446
11.6. Пассивирование стали	447
11.7. Хроматное пассивирование магния	448
11.8. Хроматное пассивирование алюминия	449
11.9. Пассивирование в ультразвуковом поле	450
Библиографический список	455
12. Окрашивание и тонирование металлов (А. П. Эйчис, И. И. Страницер)	455
12.1. Окрашивание металлов и гальванических покрытий	456
12.2. Тонирование металлов и металлических покрытий	462
Библиографический список	465
13. Текстурированные металлолаковые покрытия (А. П. Эйчис, П. И. Дымарская)	465
13.1. Кристаллит	466
13.2. Искрит	467
13.3. Слоит	468
13.4. Текстурит	469
13.5. Хромагат	469
13.6. Защитное лакирование	473
Библиографический список	475
14. Неметаллические неорганические покрытия (фосфатирование и оксидирование металлов)	475
14.1. Химическое фосфатирование (Ф. Ф. Ажогин)	475
14.1.1. Химическое фосфатирование стали	477
14.1.2. Химическое фосфатирование цветных металлов (Zn, Cd, Mg, Al)	481
14.1.3. Повышение защитных свойств фосфатных пленок	483
14.2. Электрохимическое фосфатирование	483
14.3. Оксидирование	484
14.3.1. Сталь и чугуны	484
14.3.2. Медь	485
14.3.3. Цинковые покрытия	486
14.3.4. Магнєвые сплавы	487
14.3.5. Титан и его сплавы	488
14.3.6. Анодно-оксидные покрытия алюминия и его сплавов (А. И. Ягминас)	489
15. Металлизация неметаллических материалов (М. И. Шалкаускас)	511
15.1. Введение	511
15.2. Подготовка поверхности	513
15.2.1. Предварительная обработка	515
15.2.2. Травление	516
15.3. Металлизация	520
15.3.1. Химическая металлизация	520
15.3.2. Электрохимическая металлизация	525
15.3.3. Избирательная металлизация	527
15.4. Качество металлизации	528
15.4.1. Внешний вид	528
15.4.2. Прочность	528
15.4.3. Стойкость	529
Библиографический список	529
16. Химико-гальванические методы при изготовлении печатных плат, знаков и изображений (А. А. Федулова, К. Ф. Скворцов)	530
16.1. Изготовление печатных плат	530
16.1.1. Общие сведения	530

16.1.2. Подготовка поверхности фольги или диэлектрика	536
16.1.3. Химическое меднение	538
16.1.4. Гальванические покрытия	539
16.1.5. Травление меди	540
16.1.6. Горячее лужение	541
16.1.7. Оплавление припоя ПОС	541
16.2. Изготовление знаков, изображений и функциональных элементов в покрытиях	542
16.2.1. Маскирование поверхности	542
16.2.2. Формирование рельефа покрытия или детали Библиографический список	548 554
17. Гальванопластика (Б. Я. Казначей)	555
17.1. Введение	555
17.2. Конструирование и изготовление форм	556
17.2.1. Металлические формы	557
17.2.2. Неметаллические формы	560
17.2.3. Комбинированные формы	562
17.3. Подготовка форм к нанесению проводящих или разделительных слоев	562
17.4. Нанесение проводящего слоя на неметаллические формы	563
17.4.1. Механическое нанесение проводящего слоя	563
17.4.2. Химическое нанесение проводящего слоя	565
17.5. Нанесение разделительного слоя на металлические формы	570
17.5.1. Механическое нанесение разделительных слоев	571
17.5.2. Химическое нанесение разделительных слоев	571
17.5.3. Электрохимическое образование разделительных слоев	574
17.5.4. Самопроизвольное образование разделительных слоев	574
17.6. Электроосаждение слоя металла	575
17.6.1. Осаждение меди	575
17.6.2. Осаждение никеля	577
17.6.3. Осаждение железа	580
17.6.4. Осаждение кобальта	581
17.6.5. Осаждение сплавов	583
17.6.6. Электроосаждение композиционных материалов	586
17.6.7. Электроосаждение алюминия	588
17.6.8. Электролиз расплавленных сред	588
17.7. Обработка тыльной стороны наращенного металла	590
17.8. Отделение готового изделия от формы	591
17.9. Оборудование для гальванопластики	592
Библиографический список	593
18. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике (А. М. Гинберг, Н. М. Прутькова)	594
Библиографический список	597
19. Контроль качества и методы испытаний покрытий (О. И. Ратько, А. А. Кеткович, Ю. М. Кобелев)	613
19.1. Методы измерения толщины покрытий	613
19.1.1. Неразрушающие методы измерения толщины покрытий	613
19.1.2. Методы измерения толщины покрытий с разрушением образца	620
19.2. Измерение состояния поверхности покрытия и основы	622
19.3. Определение пористости	627
19.3.1. Метод погружения	627
19.3.2. Метод паст	628
19.3.3. Метод наложения фильтровальной бумаги	628
19.4. Испытания на прочность сцепления покрытий с основным металлом	628
19.5. Измерение твердости покрытий	631
19.6. Измерение внутренних напряжений	631
19.7. Определение электрической проводимости	632
19.8. Специальные методы неразрушающего контроля	634
19.9. Методы коррозионных испытаний (И. Ф. Кушечик)	638

19.9.1. Основные факторы, определяющие скорость атмосферной коррозии металлов и металлических покрытий	638
19.9.2. Натурные испытания	639
19.9.3. Ускоренные испытания	640
19.9.4. Методы оценки результатов коррозионных испытаний	641
Библиографический список	643
20. Оборудование и оснастка гальванических цехов (М. Е. Фролов)	644
20.1. Общие положения	644
20.2. Оборудование для подготовительных операций	645
20.2.1. Установки для механической подготовки поверхности	645
20.2.2. Установки для химической подготовки поверхности	646
20.3. Оборудование для гальванических операций	646
20.3.1. Немеханизированные ванны	647
20.3.2. Ванны колокольного и барабанного типов	647
20.3.3. Полуавтоматические установки	648
20.3.4. Автоматические линии для нанесения электрохимических покрытий	648
20.4. Установки для фильтрации электролитов	653
20.5. Сушильное оборудование	654
20.6. Типовые приспособления для нанесения гальванических покрытий (М. И. Гарбер)	654
20.6.1. Общие положения	654
20.6.2. Требования к приспособлениям-подвескам	655
20.6.3. Выбор технологической оснастки (приспособлений-подвесок)	655
20.6.4. Классификация оснастки	655
20.6.5. Конструирование оснастки	656
Библиографический список	663
21. Автоматизация процессов гальванотехники. Алгоритмы управления ЭВМ (Л. И. Каданер, А. Л. Чегорян)	664
21.1. Автоматические линии	664
21.2. Датчики температуры, pH, уровня, плотности тока	664
21.2.1. Датчики температуры	664
21.2.2. Датчики pH	665
21.2.3. Датчики уровня	665
21.2.4. Датчик выхода по току	665
21.2.5. Датчики плотности тока (площади деталей)	666
21.3. Датчики концентрации компонентов	668
21.4. Математические модели в гальванотехнике	670
21.4.1. Общие представления о моделях	670
21.4.2. Математические модели несбалансированных электродных процессов	671
21.4.3. Управление несбалансированным электролизом	672
21.5. Управление гальванотехническими процессами с помощью ЭВМ	674
21.5.1. Общая характеристика роли ЭВМ в гальванотехнике	674
21.5.2. Введение информации в память ЭВМ	675
21.5.3. Алгоритмы управления процессами электроосаждения металлов	675
Библиографический список	678
22. Системы водопользования и очистки сточных вод в гальваническом производстве (А. Е. Генкин, В. А. Синельников)	679
22.1. Промывка деталей	679
22.2. Температурный режим	681
22.3. Методы и схемы промывки деталей	681
22.3.1. Погружной метод	681
22.3.2. Струйный метод	682
22.3.3. Комбинированный метод	683
22.4. Расход воды на промывные операции	684
22.5. Контроль и регулирование расхода воды	686
22.6. Происхождение и классификация сточных вод гальванических производств	687

22.7. Реагентные способы очистки сточных вод	687
22.7.1. Очистка сточных вод от цианидов	687
22.7.2. Очистка сточных вод от шестивалентного хрома	689
22.7.3. Нейтрализация сточных вод и их очистка от ионов тяжелых металлов	691
22.8. Электрохимические способы очистки сточных вод	693
22.8.1. Электрохимическая очистка сточных вод от цианидов	693
22.8.2. Электрохимическая очистка сточных вод от шестивалентного хрома	694
22.8.3. Электрохимическая очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов	695
22.8.4. Электрохимическая нейтрализация сточных вод	696
22.9. Электролиз	696
22.10. Очистка сточных вод способом гиперfiltrации (обратного осмоса)	697
22.11. Ионобменная очистка сточных вод	697
22.12. Пути повышения эффективности систем водного хозяйства гальванических цехов	699
Библиографический список	702
23. Регенерация драгоценных и цветных металлов из отработанных гальванических растворов (А. И. Шилин, Л. Д. Седова)	702
23.1. Регенерация золота из отработанных электролитов и промывных вод	703
23.1.1. Химический способ	703
23.1.2. Электрохимический способ	703
23.1.3. Извлечение золота с помощью ионобменных смол	703
23.2. Регенерация драгоценных металлов из шлифовальных и полировальных растворов	706
23.3. Регенерация серебра	707
23.4. Регенерация палладия	707
23.5. Регенерация хрома из хромсодержащих растворов	708
23.6. Регенерация никеля	710
23.7. Извлечение цинка	710
23.8. Извлечение меди	711
23.8.1. Регенерация меди из травильных растворов	711
Библиографический список	712
24. Нормирование расхода материалов (М. И. Гарбер)	712
24.1. Расчет норм расхода растворимых анодов	713
24.2. Расчет норм расхода нерастворимых анодов (катодов)	715
24.3. Расчет норм расхода анодов на запуск оборудования	716
24.4. Расчет норм расхода химикатов	716
Библиографический список	720
25. Обеспечение безопасности труда в гальваническом производстве (М. И. Гарбер)	720
25.1. Основные положения	720
25.2. Требования к производственным помещениям	721
25.3. Требования к размещению производственного оборудования	722
25.4. Требования к хранению и транспортированию химических веществ	722
25.5. Требования к персоналу	723
25.6. Требования к применению средств индивидуальной защиты работающих	723
25.7. Требования к технологическим процессам	724
25.8. Контроль за выполнением требований безопасности труда	725
Библиографический список	726
Предметный указатель	727

ПРЕДИСЛОВИЕ

В соответствии с решениями XXVII съезда КПСС в нашей стране происходит ускорение научно-технического прогресса во всех отраслях народного хозяйства. В центр экономической политики партии и практической работы выдвигается задача всемерного повышения технического уровня производства и качества выпускаемой продукции. Не последнюю роль в решении этих задач играет гальванотехника, которая в связи с бурным развитием различных отраслей промышленности, возникновением новых отраслей техники (ракетостроение, космонавтика, радиоэлектроника и др.) в последние десятилетия превратилась в весьма разветвленный и специализированный способ производства.

В настоящее время разрабатываются и используются новые методы декоративной отделки металлов, защиты их от коррозии, создаются покрытия с заранее заданными специальными свойствами. Методы гальванотехники применяют не только для нанесения покрытий, но и для получения полуфабрикатов, сложных деталей и элементов. В промышленности широкое распространение нашли гальванопластические методы получения медной фольги (взамен металлургических), методы печатного монтажа и изготовления печатных элементов. Электрохимические методы все чаще применяют для решения многих сложных задач, когда другие технологические процессы непригодны или мало эффективны.

Непрерывное расширение выпуска машин, приборов и металлических изделий, подвергающихся гальванической обработке, требует дальнейшего совершенствования и развития теории и практики гальванотехники, интенсификации технологических процессов нанесения покрытий, а также механизации и автоматизации электрохимических процессов производства. Появилась настоятельная необходимость в освещении ряда технических, экономических и экологических проблем, связанных со всем производственным циклом гальванотехники. К сожалению, при значительном количестве монографических работ в этой области явно не хватает фундаментальной справочной литературы, которой могли бы пользоваться научные и практические инженерно-технические работники, получая необходимые данные по всему комплексу вопросов. Именно это и побудило авторов создать предлагаемый читателю справочник.

При написании справочника были учтены новейшие достижения в области гальванотехники, внедренные в производство и освещенные в литературе последних лет. Предпочтение было отдано материалам, прошедшим практическую проверку.

Справочник подготовлен коллективом авторов, большинство из которых имеет оригинальные работы по отдельным узким вопросам. Отсюда при подготовке его возникло очевидное затруднение, связанное с унификацией формы подачи материала и стиля изложения, которая удалась лишь в известной степени, так как каждому автору присущи своя манера изложения и свой подход к излагаемой проблеме. Однако авторы надеются, что несмотря на указанный недостаток предлагаемый справочник будет полезен широкому кругу читателей, работающих в гальванотехнике или смежных областях.

НАЗНАЧЕНИЕ И ВЫБОР ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В зависимости от состава покрытия разделяют на:

- металлические, состоящие из металла или сплава;
- неметаллические неорганические, состоящие из неметаллических неорганических соединений;
- композиционные, имеющие в своем составе металлические и неметаллические компоненты.

В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам деталей, различают покрытия:

- защитные (для защиты покрываемого металла от коррозии);
- защитно-декоративные (для защиты покрываемого металла от коррозии и придания его поверхности декоративного вида);
- декоративные (для придания поверхности покрываемого металла декоративного вида);
- специальные (для придания определенных свойств поверхности покрываемого металла).

Одни и те же покрытия в зависимости от области их применения могут относиться к защитным, защитно-декоративным или специальным.

Обозначение, выбор и назначение гальванических покрытий устанавливаются соответствующими стандартами Единой системы защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Термины и определения в области металлических и неметаллических неорганических покрытий установлены ГОСТ 9.008—82 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Термины и определения», классификация и обозначение — ГОСТ 9.306—85 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Обозначение». Выбор видов покрытий и их толщин производится по ГОСТ 9.303—84 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору».

1.1. ОБОЗНАЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Покрытия обозначают в зависимости от способа их получения, материала покрытия, признаков, характеризующих их физико-механические и декоративные свойства, а также дополнительной обработки.

Условные обозначения следующие:

Ан * — анодное оксидирование;

* Способ получения покрытий, окрашивающихся в процессе анодного окисления и его сплавов, обозначают «Аноцвет».

Хим — химический способ;
 Гор — горячий способ;
 Диф — диффузионный способ;
 Мет — металлизационный способ;
 Кон — конденсационный (вакуумный) способ;
 Кт — контактный способ;
 Км — контактно-механический способ;
 Вж — вжигание;
 Кр — катодное распыление;
 Эм — эмалирование;
 Пк — плакирование.

Условные обозначения материала покрытий:

Материал	Условное обозначение	Материал	Условное обозначение	Материал	Условное обозначение
Алюминий	А	Кобальт	Ко	Рений	Ре
Висмут	Вв	Марганец	Мц	Родий	Рд
Вольфрам	В	Медь	М	Рутений	Ру
Железо	Ж	Молибден	Мо	Свинец	С
Золото	Зл	Никель	Н *	Серебро	Ср
Индий	Ин	Олово	О	Сурьма	Су
Иридий	Ир	Палладий	Пд	Титан	Тн
Кадмий	Кд	Платина	Пл	Хром	Х
				Цинк	Ц *

* Никель с массовой долей серы 0,12—0,20 % обозначают Нс; цинк с массовой долей титана 0,18—0,7 % обозначают Цти.

В обозначении материала композиционного покрытия указывают металл покрытия и в скобках символ химического элемента или формулу химического соединения, используемого в качестве соосаждаемого вещества. Например, никель с оксидом алюминия — $N(Al_2O_3)$, хром с оксидом кремния — $X(SiO_2)$, никель с каолином — $N(Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O)$ или N_3 .

Покрытия сплавами обозначают при помощи дефиса между условными обозначениями металлов, входящих в состав сплава. Например, покрытие из сплава медь—цинк с массовой долей меди 50—60 % и цинка 40—50 % обозначают М-Ц (60), покрытие из сплава медь—олово—свинец с массовой долей меди 70—78 %, олова 10—18 %, свинца 4—20 % обозначают М-О-С (78; 18). При необходимости допускается указывать максимальное и минимальное содержание компонентов.

Условные обозначения компонентов покрытий сплавами:

А-Ц	— алюминий—цинк;
Зл-Ср	— золото—серебро;
Зл-Ср-М	— золото—серебро—медь;
Зл-Су	— золото—сурьма;
Зл-Н	— золото—никель;
Зл-Ц-Н	— золото—цинк—никель;
Зл-М	— золото—медь;
Зл-М-Кд	— золото—медь—кадмий;
Зл-Ко	— золото—кобальт;
Зл-Н-Ко	— золото—никель—кобальт;
Зл-Пл	— золото—платина;
Зл-Ин	— золото—индий;
М-О	— медь—олово (бронза);
М-О-Ц	— медь—олово—цинк;
М-Ц	— медь—цинк (латунь);
М-С-О	— медь—свинец—олово;
Мо-Мц-Кр	— молибден—марганец—кремний;
Н-Б *	— никель—бор;
Н-В	— никель—вольфрам;
Н-Кд	— никель—кадмий;
Н-Ко	— никель—кобальт;
Н-Ф **	— никель—фосфор;
Н-Ко-В	— никель—кобальт—вольфрам;
Н-Ко-Ф	— никель—кобальт—фосфор;
Н-Х-Ж	— никель—хром—железо;
О-Ви	— олово—висмут;
О-Кд	— олово—кадмий;
О-Ко	— олово—кобальт;
О-Н	— олово—никель;
О-С	— олово—свинец;
О-Ц	— олово—цинк;
Пд-Н	— палладий—никель;
Ср-М	— серебро—медь;
Ср-Су	— серебро—сурьма;
Ср-Пд	— серебро—палладий;
Ц-Н	— цинк—никель;
Кд-Ти	— кадмий—титан.

Условные обозначения неметаллических неорганических покрытий:

Окс — оксидное;
Хр — хроматное;

* Обозначают при получении покрытия с заданной массовой долей бора.

** Обозначают при получении покрытия с заданной массовой долей фосфора.

Фос — фосфатное;
 Условные обозначения специальных видов покрытий:
 тв — твердое;
 изн — износостойкое;
 эиз — электроизоляционное;
 шр — шероховатое;
 э — электропроводное;
 сс — светостойкое;
 пор — пористое;
 мр — микропористое;
 мс — микротрещиноватое.

Условные обозначения декоративных видов покрытий:

По степени декоративного блеска

зк — зеркальное;
 б — блестящее;
 бо — блестящее, из электролитов с блескообразователем;
 пб — полублестящее;
 м — матовое.

По степени декоративной шероховатости

гл — гладкое;
 сш — слегка шероховатое;
 ш — шероховатое;
 вш — весьма шероховатое.

По рисунчатости

рсч — рельефный рисунок

По характеру текстуры

кр — кристаллическое;
 сл — слоистое.

По цвету

Наименование цвета — цветное ¹

Степень шероховатости поверхности покрытий определяется величиной R_a , мкм (по ГОСТ 2789—73):

Гладкие	<0,63
Слегка шероховатые	0,63—2,5
Шероховатые	2,5—20
Весьма шероховатые	>20

Поверхности покрытий, имеющих одинаковую величину R_a , но полученных обработкой различными способами, могут отличаться по внешнему виду.

¹ Цвет покрытия, соответствующий естественному цвету осажденного металла (цинка, меди, хрома, золота и др.), не служит основанием для отнесения покрытия к цветным.

Способы получения цветных покрытий:

Способ получения цвета покрытия	Условное обозначение	Цвет покрытия*
Хроматирование	Хр	Радужный, желтый, бесцветный, голубой, хаки, зеленый, черный, серый различных оттенков
Тонирование	Тн	Хроматический яркий
Химическое или электрохимическое окрашивание	Хим. окр Элх. окр	Черный, коричневый, красный, зеленый различных оттенков
Химическое оксидирование	Хим. окс	Черный, коричневый различных оттенков
Анодное окисление: эматалирование наполнение органическими красителями получение окрашенных покрытий в процессе окисления	Эмт Цвет красителя Аноцвет	Непрозрачный, молочный, хроматический яркий Черный, коричневый, зеленый различных оттенков, голубой

* Название цвета покрытия обозначают полностью, за исключением черного, которое обозначают буквой «ч».

Условные обозначения многослойных покрытий:

Вид многослойного покрытия	Условное обозначение	
	сокращенное	полное
Двухслойное никелевое	Нд	Нпб. Нбо
Двухслойное покрытие никель—сил	Нсил	Нбо. Нз
Двухслойное покрытие с заполнителем	Ндз	Нпб. Нз
Трехслойное никелевое	Нт	Нпб. Нс. Нбо
Трехслойное никелевое покрытие с заполнителем	Нтз	Нпб. Нс. Нз
Микротрещиноватое никелевое покрытие	—	Нпб. Нб. Нмс Нб. Нмс
Двухслойное хромоное	—	Хмол. Х.тв

Примечание. Нпб — полублестящее никелевое покрытие, содержащее <0,005 % S и дающее при испытании на растяжение относительное удлинение >8 % без образования трещин; Нбо — блестящее никелевое покрытие, полученное при помощи блескообразователей; Нз — блестящее никелевое покрытие, сосажденное с водонепростворимыми токонепроводящими микропорошками, например каолином; Нсил—сил—никелевое покрытие, нижний слой которого — блестящее никелевое покрытие, содержащее 0,04—0,1 % S, верхний — никелевое покрытие с заполнителем толщиной до 1 мкм; Нмс — микротрещиноватое никелевое покрытие толщиной 0,5—2,0 мкм, имеющее 250—1100 трещин на 1 см длины в любом направлении и образующее сплошную сеть трещин по всей рабочей поверхности; внутреннее напряжения 500—800 МПа; Хмс — микротрещиноватое хромоное покрытие, имеющее более 250 трещин на 1 см длины в любом направлении и образующее сплошную сеть трещин по всей рабочей поверхности; минимальная толщина 0,25 мкм.

1.2. ВЫБОР ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Одним из важнейших факторов, определяющих выбор покрытий, являются условия эксплуатации изделий.

Согласно ГОСТ 15150—69, группы условий эксплуатации определяются в зависимости от климатического исполнения и категории размещения.

Условные обозначения покрытий в зависимости от климатических условий их эксплуатации:

Изделия, предназначенные для эксплуатации на суше, реках и озерах

У — для макроклиматического района с умеренным климатом;

УХЛ — для макроклиматических районов с умеренным и холодным климатом;

ТВ — для макроклиматического района с влажным тропическим климатом;

ТС — для макроклиматического района с сухим тропическим климатом;

Т — для макроклиматических районов с сухим и с влажным тропическим климатом;

О — для всех макроклиматических районов на суше, кроме макроклиматического района с очень холодным климатом (общеклиматическое исполнение).

Изделия, предназначенные для эксплуатации в макроклиматических районах с морским климатом

М — для макроклиматического района с умеренно холодным морским климатом;

ТМ — для района с тропическим морским климатом, в том числе для судов каботажного плавания или иных, предназначенных для плавания только в этом районе;

ОМ — для макроклиматических районов с умеренно холодным и тропическим морским климатом, в том числе для судов неограниченного района плавания;

В — изделия, предназначенные для эксплуатации во всех макроклиматических районах на суше и на море, кроме макроклиматического района с очень холодным климатом (всеклиматическое исполнение)

Условные обозначения изделий в зависимости от категории размещения:

Укрупненные категории

1 — для эксплуатации на открытом воздухе (воздействие совокупности климатических факторов, характерных для данного микроклиматического района)

2 — для эксплуатации под навесом или в помещениях (объемах), где колебания температуры и влажности воздуха не-

существенно отличаются от колебаний на открытом воздухе и имеется сравнительно свободный доступ наружного воздуха, например в палатках, кузовах, прицепах, металлических помещениях без теплоизоляции, а также в оболочке комплексного изделия категории 1 (отсутствие прямого воздействия солнечного излучения и атмосферных осадков)

3 — для эксплуатации в закрытых помещениях (объемах) с естественной вентиляцией без искусственно регулируемых климатических условий, где колебания температуры и влажности воздуха и воздействие песка и пыли существенно меньше, чем на открытом воздухе, например в металлических с теплоизоляцией каменных, бетонных, деревянных помещениях (отсутствие воздействия атмосферных осадков, прямого солнечного излучения; существенное уменьшение ветра; существенное уменьшение или отсутствие воздействия рассеянного солнечного излучения и конденсации влаги)

4 — для эксплуатации в помещениях (объемах) с искусственно регулируемыми климатическими условиями, например в закрытых отапливаемых или охлаждаемых и вентилируемых производственных и других, в том числе хорошо вентилируемых подземных помещениях (отсутствие воздействия прямого солнечного излучения, атмосферных осадков, ветра, песка и пыли наружного воздуха, отсутствие или существенное уменьшение воздействия рассеянного солнечного излучения и конденсации влаги); для эксплуатации в помещениях (объемах) с повышенной влажностью (например, в неотапливаемых и невентилируемых подземных помещениях, в том числе шахтах, подвалах в почве, в таких судовых, корабельных и других помещениях, в которых возможно длительное наличие воды или частая конденсация влаги на стенах и потолке, в частности, в некоторых трюмах, в некоторых цехах текстильных, гидрометаллургических производств и т. п.).

Дополнительные категории

1.1 — для хранения в процессе эксплуатации в помещениях категории 4 и работы как в условиях категории 4, так и (кратковременно) в других условиях, в том числе на открытом воздухе

2.1 — для эксплуатации в качестве встроенных элементов внутри комплектных изделий категорий 1; 1.1; 2, конструкция которых исключает возможность конденсации влаги на встроенных элементах (например, внутри радиоэлектронной аппаратуры)

3.1 — для эксплуатации в нерегулярно отапливаемых помещениях (объемах)

4.1 — для эксплуатации в помещениях с кондиционированным или частично кондиционированным воздухом

4.2 — для эксплуатации в лабораторных, капитальных жилых и других подобного типа помещениях

5.1 — для эксплуатации в качестве встроенных элементов внутри комплектных изделий категории 5, конструкция которых

исключает возможность конденсации влаги на встроенных элементах (например, внутри радиоэлектронной аппаратуры)

Условия эксплуатации покрытий по ГОСТ 15150—69:

Группы условий эксплуатации	Климатические исполнения изделий	Категория размещения изделий	Группы условий эксплуатации по ГОСТ 15150—69
1	Все исполнения У, УХЛ, ТС	4.1 2.1; 3 *1; 3.1; 4	Легкие
2	ТВ, ТМ, М, ОМ, О, В Т, ТВ	4 3 *1; 3.1 1*1; 1.1; 2; 3	Средние
3	Т, ТВ, О У, УХЛ	2.1 1*2; 2.3	
4	ТС	1	
5	Т, ТВ, М, ТМ, ОМ, О, В	1.1	
6	Т, ТВ, О	1*2; 2	Жесткие
7	ТВ, Т	3	
8	У, УХЛ	1	
9	М, ТМ, ОМ, В	1*2; 2 *2; 2.1; 3	
10	Все исполнения О, Т, ТВ	5	Особо жесткие
11	Все исполнения	1	
12	М, ТМ, ОМ, В	5.1 1.2	

*1 Только для деталей, размещенных в оболочках с естественной или искусственной вентиляцией. *2 Только для деталей, размещенных в оболочках с естественной или искусственной вентиляцией, и для изделий, специально предназначенных для эксплуатации в условиях чистой атмосферы. *3 Только для деталей, защищенных от попадания брызг морской влаги.

Толщина покрытий в зависимости от условий их эксплуатации:

Обозначение покрытия	Группы условий эксплуатации							
	1	2	3	4	5	6	7	8

Материал детали — сталь углеродистая

Ц. хр. бесцветное	6	12*1	15	15*1	—	—	—	—
Ц. хр	6	9	9	9*1	9*1	—	18*1	—
Ц. хр. хаки	6	9	9	9	15	—	18	—
Ц. хр. ч	6	15	15	15	18	—	—	—
Ц. хр/лкп	—	6	6	9	9	9	9	9
Ц. фос. гфж	—	15	—	15	—	18	18	—
Ц. фос/лкп	—	6	6	9	9	9	9	9
Ц	6	9	9	—	—	—	—	—
Кд	—	—	—	—	—	—	30	40
Кд. хр	—	—	—	12*1	—	18*1	18*1	18*1
Н	9	—	18	—	—	—	—	—
Хим. Н	6	—	15	—	—	—	—	—
Хим. Н.тв	15	24	24	24	24	24	24	24
Нд	—	—	18	—	30	—	—	—

Обозначение покрытия	Группы условий эксплуатации							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Н. б. X *2	9	24	24	24	35	35	35	—
Нсил. X *2	—	21	21	21	30	30	40	40
Ндз. X *2	—	18	18	18	30	30	35	35
Нд. X *2	—	21	21	21	30	30	40	40
Нт. X *2	—	15	15	15	24	24	35	35
М. Н	6; 3	18; 9	18; 9	18; 9	18; 9	18; 9	—	—
М. Н. б	6; 6	18; 12	18; 12	18; 12	18; 18	18; 18	—	—
М. Н. ч	3	15	15	15	—	—	—	—
М. Н. б. X *2	9; 6	24; 12	24; 12	24; 12	24; 12	24; 12	35; 15	35; 15
М. Н. X *2	6; 3	15; 9	15; 9	21; 15	21; 15	21; 15	21; 15	—
М. Нсил. X *2	—	15; 9	15; 9	15; 9	30; 15	30; 15	30; 15	30; 15
М. Нт. X *2	—	—	—	—	30; 15	30; 15	30; 15	30; 15
М. Ндз. X *2	—	—	—	—	24; 15	24; 15	24; 21	24; 21
М. Нд. X *2	—	—	—	—	24; 15	24; 15	30; 15	30; 15
Х. мол	9	18	18	18	24	24	35	60
Х. мол. Х. тв	6; 3	9; 9	9; 9	9; 9	12; 12	12; 12	24; 24	24; 24
Н. Х. ч *4	3	3	—	—	—	—	—	—
М. О. С	6; 6	6; 6	12; 9	12; 9	12; 9	12; 9	12; 9	12; 9
М. О—С. опл	6; 3	6; 3	12; 3	12; 3	12; 3	12; 3	12; 3	12; 3
М. О—Ви	6; 6	6; 6	12; 9	—	12; 9	12; 9	12; 9	12; 9
М. М—О	9; 6	24; 9	24; 9	24; 9	30; 12	30; 12	35; 15	35; 15
М. О—Н	21; 9	21; 9	21; 9	21; 9	24; 12	24; 12	35; 15	35; 15
Н. О	6; 6	12; 9	12; 9	12; 9	15; 12	15; 12	15; 12	—
Н. О—С. опл	6; 3	12; 3	12; 3	12; 3	12; 3	12; 3	12; 3	12; 3
Н. О—Ви	6; 6	12; 9	12; 9	12; 9	15; 12	15; 12	15; 12	—

Материал детали — коррозионностойкая сталь

Х. тв	9	9	9	9	9	9	9	9
Хмол	9	18	18	18	18	18	24	24
Хим. Н	9	9	9	9	9	9	9	9
Н	6	9	9	9	12	12	12	12
Н. Х. ч *4	3	3	3	3	—	—	—	—
М. Х. ч *4	3	3	3	3	—	—	—	—

Материал детали — чугун

О. Ц. хр	3; 6	3; 15	3; 30	3; 15	3; 30	—	—	—
О. Кд. хр	—	—	—	—	—	—	3; 21	—
Х. тв	12	24	24	24	40	40	40	—
Хмол	9	18	18	18	24	24	24	—
Хмол. Х. тв	6; 3	15; 9	15; 9	15; 9	21; 21	21; 21	—	—

Материал детали — медь и ее сплавы

Н	6	9	9	9	15	15	15	15
Н. б	6	9	9	9	9	9	—	—
Н. Х. б	6	9	9	9	12	15	15	15

Обозначение покрытия	Группы условий эксплуатации							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Хим. Н. тв	6	9	9	9	12	12	15	15
Н. Х. ч	6	6	9	9	9	9	15	—
Х. мол	9	18	18	18	18	18	21	—
Н. Х. ч	3	6	6	6	—	—	—	—
О	3	6	9	9	9	9	9	—
О. опл	3	3	3	3	3	3	3	3
О—С	6	9	9	9	9	9	9	9
О—С. опл	3	3	3	3	3	3	3	3
М. М—О	3; 6	3; 9	3; 9	3; 9	3; 12	3; 12	3; 12	3; 12
О—Н	—	—	—	—	12	12	15	15
Н. О—С	3; 6	3; 6	3; 6	3; 6	3; 6	3; 6	3; 6	—
Н. О—С. опл	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3
О—Ви	6	9	9	9	12	12	12 *1	12 *1
Н. О—Ви	3; 3	3; 6	3; 6	3; 6	3; 6	3; 6	3; 6 *1	3; 9 *1
Ср	3	3—6	3—6	6	9	9	12	12
Н. Ср *5	1—3; 3	3; 3	1—3; 3	6; 3	6; 6	6; 6	6; 9	6; 9
Зл *5	0,25—2	3	1—2	3	6	6	6	6
Н. Зл *5	1—3; 0,25—1	3; 1—3	1—3; 1—2	6; 1—3	6—9; 3	9; 3	9; 3	9; 3
Зл—Н *5	0,25—2	1—3	1—2	3	6	6	6	6
Н. Зл—Н *5	1—3; 1—3	3; 1—3	1—3; 1—2	6; 1—3	9; 3	9; 3	9; 3	9; 3
Зл—Кс *5	0,25—2	3	1—2	3	6	6	6	6
Н. Пд *5	1—3; 0,25—1	3; 1—3	1—3; 1—2	3—6; 1—3	9; 3	9; 3	9; 3	9; 3
Н. Рд *5	1—3	3	6	6	9	9	9	9

Материал детали — алюминий и его сплавы

Ц. хр	6	6	6	—	—	—	—
Н. Кд. хр	12; 6	18; 18	—	18; 18	—	—	—
Н. М. Кд. хр	3; 9; 6	3; 15; 18	—	3; 15; 18	—	—	—
Хим. Н. М. кд. хр	6; 9; 6	6; 15; 18	—	6; 15; 18	—	—	—
Н. М. Кд	6; 3; 6	9; 6; 15	—	9; 6; 15	—	—	—
Хим. Н. М. Кд	6; 3; 6	9; 6; 15	—	9; 6; 15	—	—	—
Н	18	24	—	—	—	—	—
Хим. Н *5	6	12—18	12—18	12—18	—	—	—
Х. тв	18	—	—	—	—	—	—
М. Н. Х. б *2	18; 6	18; 12	18; 12	—	—	—	—
Н. М. Ср *5	9; 3; 1—3	9; 3; 3—6	9; 3; 3—6	9; 3; 3—6	12; 3; 3—6	12; 3; 6	12; 3; 6
Хим. Н. М. Ср *5	9; 3; 1—3	9; 3; 3—6	9; 3; 3—6	9; 3; 3—6	18; 3; 6—9	18; 3; 6—9	18; 3; 6—9
Н. О—Ви	9; 6	—	9; 9	—	—	—	—
Н. О—С	9; 6	—	9; 9	—	12; 12	12; 12	12; 12
Хим. Н. М. М—О	—	—	—	—	9; 3; 9	9; 3; 9	18; 3; 12
Н. М. Н. ч	9; 15	—	—	—	—	—	—

Обозначение покрытия	Группы условий эксплуатации							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Материал детали — цинковые сплавы</i>								
М. Н. 6	9; 9	—	9; 15	—	9; 30	—	—	—
М. Н. Х. 6 **	9; 6	—	9; 15	—	9; 24	—	—	—
М. Нд. Х6 **	—	—	—	—	9; 18	—	9; 30	—
М. Нт. Х. 6 **	—	—	—	—	9; 24	—	9; 30	—
М. Н. 6. Х. 6 **	—	—	—	—	9; 24	—	9; 30	—
<i>Материалы детали — титановые сплавы</i>								
Х. тв	9	9	9	9	9	9	9	9
Хим. Н	9	9	9	9	9	9	9	9
Н	3	3	3	3	—	—	—	—
Хим. Н. М. Ср	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6
М. М. Ср	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6	3; 3; 6
Н. М. М—О	3; 3; 9	3; 3; 9	3; 3; 9	3; 3; 9	3; 3; 9	3; 3; 9	3; 3; 9	3; 3; 9
Н. О—С	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3	3; 3 *1	3; 3 *1	3; 6 *1	3; 6 *1

*1 С дополнительной защитой, кроме лкп. ** Толщина хрома 0,5—1,0 мкм. ** Толщина хрома 0,25—0,5 мкм. ** Толщина черного хрома не нормируется. ** Минимальную толщину в указанных пределах устанавливают в зависимости от специфики изделия. ** Толщина родия 0,5—1,0 мкм.

Указанные минимальные толщины обеспечивают защитную способность покрытия и его функциональные свойства при длительных сроках службы, исчисляемых годами.

Ряды толщин покрытий следующие, мкм: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 (для золота, палладия, родия и др.); 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 12 (для серебра); 0,25; 0,5; 1; 3; 6; 9; 12; 15; 18; 21; 24; 30; 35; 40; 45; 50; 60 (для цинка, меди, никеля, хрома и других металлов и их сплавов).

Для покрытий золотом, палладием, родием и другими металлами максимальная толщина должна быть не более значения, следующего за установленным минимальным, а серебром — не более значения через одну числовую величину за установленным минимальным.

Для цинка, меди, никеля, хрома и других металлов при толщине покрытия до 9 мкм максимальная толщина должна быть не более значения, следующего за установленным минимальным, а при толщине покрытия более 9 мкм — не более значения через одну числовую величину за установленным минимальным.

Указанными пределами толщин следует руководствоваться при нормировании расхода металлов.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Технологические процессы получения гальванических покрытий устанавливает ГОСТ 9.305—84 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий». Согласно данному стандарту, операции по назначению классифицируются следующим образом: промывка, подготовка поверхности основного металла, получение металлических и неметаллических неорганических покрытий и заключительная обработка. При выполнении перечисленных операций применяют воду, блескообразующие добавки, различные композиции, аноды, кислоты, щелочи, растворители, моющие средства и другие материалы.

2.1. ВОДА

В производстве гальванических покрытий возможность использования промывной воды обуславливается предельно допустимой концентрацией ряда веществ c_d , значения которой следующие (для солей металлов величины c_d даны в пересчете на металл), г/л:

Едкий натр (общая щелочность)	0,1	Натрия станнат	0,025
Серная кислота (кислотность)	0,06	Свинца фторборат	0,015
Смесь кислот (в пересчете на H_2SO_4)	0,1	Свинец фенолсульфоновый	0,05
Хромовый ангидрид	0,012	Меди сульфат	0,05
Цинка сульфат	0,015	Железа хлорид	0,5
» нитрат	0,03	» сульфат	0,7
Цианид (в пересчете на NaCN)	0,015	Калия роданид	0,017
Кадмия фторборат	0,03	» бихромат	0,035
» сульфат	0,025	Палладия хлорид	0,01
Олова сульфат	0,020	Родия сульфат	0,01
» хлорид	0,015	Соль «Мажеф»	0,1
		Натрия карбонат	0,01
		» бихромат	0,025
		» нитрат	0,1
		Красители	0,01

Растворы и электролиты в гальванических цехах готовят и корректируют, используя водопроводную воду (ГОСТ 2874—82) или воду, обессоленную путем дистилляции (ГОСТ 6709—72) или ионного обмена. Обессоленную воду применяют для промывки перед обработкой в растворах и электролитах, составленных на обессоленной воде, при специальных требованиях к качеству и внешнему виду деталей, для особо ответственных деталей, для ванн улавливания. Во всех других случаях промывки применяют водопроводную воду.

Для приготовления и корректирования электролитов никелирования, меднения, хромирования, лужения, получения покрытий сплавами олово—никель, олово—висмут, олово—свинец, медь—олово, медь—свинец—олово, драгоценными металлами, а также анодного окисления алюминия и его сплавов рекомендуется применять обессоленную воду.

Количества веществ в питьевой и дистиллированной воде, которые могут влиять на качество покрытий, не должны превышать следующих норм, мг/л:

	Питьевая вода	Дистиллированная вода
Хлориды . . .	350	0,02
Сульфаты . . .	500	0,5
Железо . . .	0,3	0,05
Медь	1,0	0,02
Цинк	5,0	0,2

2.2. ДОБАВКИ К РАСТВОРАМ И ЭЛЕКТРОЛИТАМ

Добавки к растворам и электролитам применяют для следующих целей:

- 1) осаждение блестящих и выровненных покрытий;
- 2) улучшение технологических параметров электролита:
 - а) расширение диапазона плотности тока;
 - б) увеличение рассеивающей и кроющей способности;
 - в) буферирование для поддержания постоянного рН;
- 3) улучшение физико-механических свойств покрытий: износостойкости, уменьшения внутренних напряжений осадка, повышения коррозионной стойкости, повышения или уменьшения твердости;
- 4) придание покрытию специальных свойств: улучшение паяемости, увеличение переходного сопротивления т. д.;
- 5) улучшение подготовки поверхности основного металла перед электроосаждением покрытий.

Основные применяемые в гальванотехнике блескообразующие, пассивирующие и другие добавки приведены в табл. 2.1.

2.3. ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ (ТАБЛ. 2.2)

2.4. АНОДЫ

В гальваническом производстве для различных операций технологических процессов получения покрытий применяются растворимые и нерастворимые аноды. Основные характеристики растворимых анодов приведены в табл. 2.3, а нерастворимых в табл. 2.4.

ТАБЛИЦА 2.1

ДОБАВКИ К РАСТВОРАМ И ЭЛЕКТРОЛИТАМ

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
Ликонда ZnSR-A, Ликонда ZnSR-B, Ликонда ZnSR-C (ТУ 6-09-4286—84)	Блестящее слабо- кислое хлоридное цинкование (про- цесс Ликонда ZnSR)	Добавка состоит из трех отдель- ных составных частей, которые представляют собой концентри- рованные растворы органиче- ских соединений. Ликонда ZnSR-A и Ликонда ZnSR-C — жидкости от желтого до коричневого цвета, не содер- жащие механических примесей. При хранении ниже 20 °C воз- можно выпадение осадка. Ликон- да ZnSR-B — прозрачная жид- кость от желтого до светло-ко- ричневого цвета, не содержа- щая механических примесей; плотность при 20 °C 0,825— 0,840. Ликонда ZnSR-A и Ликонда ZnSR-C легко смешиваются с во- дой. Ликонда ZnSR-B легко смешивается с водой в присут- ствии добавок Ликонда ZnSR-A или Ликонда ZnSR-C. Основным блескообразователем является Ликонда ZnSR-B. Она обеспе- чивает эффект зеркального блеска. Ликонда ZnSR-A обе- спечивает растворение основного блескообразователя, а также увеличивает рассеивающую спо- собность и буферную емкость электролитов. Ликонда ZnSR-C применяется как корректирующая добавка. Токсичность добавок незначи- тельная. Их применение не тре- бует дополнительной очистки сточных вод.
Лимеда НЦ-10, Лимеда НЦ-20 (ТУ 6-09-4428—79)	Блестящее слабо- кислое цинкова- ние в электроли- тах, не содержа- щих солей аммо- ния (процесс Ли- меда НЦ)	Раствор смеси органических ве- ществ от желтого до коричне- красного цвета без механических примесей. При хранении ниже 20 °C возможно выпадение осад- ка. Добавка смешивается с во- дой во всех соотношениях. Лимеда НЦ-10 обеспечивает по- лучение выровненных полубле- стящих покрытий и способствует растворению основного блеско- образователя Лимеда НЦ-10, не- токсична.

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
ДХТИ-102А, ДХТИ-102Б (ТУ 6-09-4737—79) Лимеда БЦ-1, Лимеда БЦ-2, Лимеда БЦ-У (РСТ ЛитССР 870—78, РСТ ЛитССР 788—81)	Блестящее цинко- вание Блестящее цин- нидное цинкова- ние	Лимеда НЦ-20 позволяет полу- чать зеркально-блестящие, вы- ровненные, с небольшими виу- треними напряжениями покры- тия, малотоксична Светло-желтый раствор органи- ческих веществ хорошо смеши- вается с водой, нетоксичен Водные растворы смесей органи- ческих и неорганических веще- ств, прозрачные или слегка мутные жидкости от желтого до коричневого цвета, малотоксич- ны, смешиваются с водой во всех соотношениях. Добавка Лимеда БЦ-1 используется для цинко- вания на подвесках, Лимеда БЦ-2 — в барабанах, Лимеда БЦ-У — на подвесках и в бара- банах
Лимеда НБЦ-0, Лимеда НБЦ-К (ТУ 6-09-4799—79)	Щелочное нециа- нидное цинкова- ние	Прозрачные жидкости от слегка желтого до светло-коричневого цвета, допускается небольшой осадок. Смешиваются с водой во всех соотношениях, малоток- сичны. Показатель преломле- ния: НБЦ-0 1,3530; НБЦ-К 1,3550. Добавка Лимеда НБЦ-0 обеспечивает получение матово- го цинкового покрытия. НБЦ-К способствует получению блестя- щих покрытий в широком интер- вале плотностей тока Водорастворимый полимер в ви- де порошка белого цвета, неток- сичен
Поливинилпирролидон высокомолекулярный (ПВ П-ВМ) (ТУ 64-5-4—77) Осветлитель (ТУ 6-09-08-337—79)	Хлоридно-аммо- нийное цинкова- ние (процесс По- лицинк 3) Хлоридно-аммо- нийное цинкова- ние (процесс По- лицинк 3)	Светло-желтый порошок, мало- растворимый в воде, малотокси- чен. Устраняет темный цвет по- крытий, получаемых в присут- ствии полимерных добавок при низкой плотности тока Эмульсии ароматических углево- дородов в водном растворе высо- комолекулярных соединений, по- лучаемых путем этерификации полисахарида. Клееобразные белесовато-зеленоватые жид- кости. Возможно расслоение, исчезающее при взбалтывании; механические примеси отсут- ствуют
Лимеда БК-2, Лимеда БК-2С (РСТ ЛитССР 855—2С)	Блестящее цин- нидное кадмиро- вание (процесс Лимеда БК-2)	

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
Лимеда БК-10 (ТУ 88 ЛитССР 3—78)	Блестящее кислое кадмирование (процесс Лимеда БК-10)	Растворяются в цианидном электролите кадмирования. Малотоксичны. Применение не требует дополнительной очистки сточных вод Добавки улучшают кроющую способность электролита и качество покрытий. Лимеда БК-2С используется для составления ванн, а Лимеда БК-2 — для корректирования. Водный раствор смеси поверхностно-активных веществ и галогенсодержащих соединений, представляющих собой вязкую жидкость от бледно-желтого до желтого цвета. Возможно расслоение, которое исчезает при взбалтывании. Смешивается с водой во всех соотношениях. Относится к классу практически нетоксичных соединений
ДХТИ-203-А, ДХТИ-203-Б (ТУ 6-09-4652—78)	Блестящее кислое кадмирование	Водный раствор органических веществ красно-коричневого цвета, смешивается с водой во всех соотношениях, нетоксичен
Лимеда Sn-22 (ТУ 6-09-4615—78)	Электроосаждение сплава олово—висмут (процесс Лимеда Sn-22), блестящее лужение (процесс Лимеда Sn-2) Электроосаждение сплава олово—висмут и лужение Блестящее меднение	Смесь органических соединений от темно-желтого до коричневого цвета, нерастворима в воде, растворима в спирте и ацетоне Малотоксична, не требует дополнительной очистки сточных вод Растворимая в воде жидкость, малотоксична
Ацетилацетон (ГОСТ 10259—78)		
Блескообразующая добавка БС-1 (импорт, НРБ), блескообразующая добавка БС-2 (импорт НРБ)		Водные растворы органических соединений, малотоксичны. БС-2 используется для осаждения медных покрытий при повышенных плотностях тока на изделиях сложной конфигурации Кристаллический порошок белого цвета, растворим в воде, нетоксичен. Улучшает равномерность и блеск осадка, обеспечивает равномерность растворения анода
Кислота лимонная (ГОСТ 908—79Е)	Меднение из нецианидных электролитов, золочение	
Блескообразующая добавка Лимеда Л-2А (РСТ ЛитССР 965—82)	Кислое блестящее меднение (процесс Лимеда Л-2А)	Темно-синий водный раствор неорганических и органических веществ, малотоксичен, с водой смешивается во всех соотношениях

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
<i>n</i> -Аминобензолсульфамид	Трехслойное никелирование (процесс Лимеда НТ-75) (средний слой)	Нетоксичный кристаллический порошок белого цвета, растворим в воде (4 г/л при 15 °С)
Бензосульфамид (ТУ 6-09-2659—81)	Блестящее сн- никелирование процессы Лимеда НС2-1, Лимеда НС2-2, Лимеда НСМ	Нетоксичный кристаллический порошок белого цвета, растворим в воде (4,3 г/л при 16 °С)
1,4-бутиндиол (ТУ 6-45-52—79)	Никелирование (процессы Лимеда НБ-1, Лимеда НБ-2, Лимеда НБ-3, Лимеда Н-КБ, Лимеда НДз, Лимеда НТ-75, Лимеда НС2-1, Лимеда НС2-2)	25—30 %-ый водный раствор светло-коричневого цвета. Смешивается с водой во всех соотношениях, токсичен
Сахарин (ТУ 64-6-126—79)	Те же процессы никелирования, где 1,4-бутиндиол, а также процессы Лимеда НСМ-1, Лимеда ННБ-1, Лимеда НБ-1, Лимеда НИК-1, Лимеда НИК-2 плюс палладирование, Лимеда Рд-2, осаждение сплава палладий—кобальт	Растворимый в воде порошок белого цвета, нетоксичен
Кислота барбитуровая (ТУ 6-09-512—75)	Блестящее никелирование в ваннах колокольного и барабаниного типа	Кристаллический порошок белого цвета, трудно растворяется в холодной воде, легко — в горячей, нетоксичен
Кислота сульфосалициловая (ГОСТ 4478—78)	Полублестящее никелирование для нанесения нижнего слоя в двухслойном и трехслойном никелировании	Кристаллический порошок белого цвета, растворимый в воде, нетоксичен
Каолин (ТУ 21-25-194—76)	Двухслойное блестящее никелирование с заполнителем (процессы Лимеда НС2-1 и Лимеда НС2-2)	Белый мелкодисперсный порошок, содержащий не менее 40 % частиц величиной 1 мкм. Не растворяется в воде, щелочах и кислотах, нетоксичен

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
Аэолсил А-380 (ГОСТ 14922—77)	Блестящее сил- нирование (процессы Лимеда НС2-1 и Лимеда НС2-2)	Субмикродисперсный порошок, растворим в щелочи, нетоксичен
Микропорошок карбида кремния КЗМЗ (ГОСТ 3647—80)	Нанесение износостойких композиционных покрытий Ni—SiC (процесс Лимеда НИК-1)	Микропорошок серого цвета. Величина частиц от 1 до 3 мкм. В воде не растворяется, нетоксичен
Микропорошок электрокорунда ЭБМЗ (ТУ 2-036-147—72)	Нанесение износостойких композиционных покрытий Ni—Al ₂ O ₃ (процесс Лимеда НИК-2)	Микропорошок белого цвета. Размер частиц от 1 до 3 мкм. В воде не растворяется, нетоксичен
Продукт АДЭ-3 (ТУ 6-02-573—75)	Нанесение износостойких композиционных никелевых покрытий (процесс НИК-1)	Прозрачная вязкая жидкость от светло-желтого до коричневого цвета. При 20 °С плотность составит 0,9025. Ограниченно растворима в воде (до 5 %), нетоксична
Антипиттинговая добавка НИА-1 (ТУ 88 ЛитССР 2—80)	Операции никелирования	Прозрачная жидкость с желтоватым оттенком без механических примесей. Смешивается с водой, малотоксична
Лимеда ННБ-1 (РСТ ЛитССР 967—82)	Блестящее никелирование	Жидкость от желтого до светло-коричневого цвета. Смешивается с водой в любых соотношениях, малотоксична
Лимеда НИБ-3 (ТУ 6-01-03-43—80)	Блестящее никелирование (процессы Лимеда ННБ-1, Лимеда НС2-2, Лимеда НБ-2, Лимеда НБ-3)	20 %-ный прозрачный водный раствор от бесцветного до желтоватого, без механических примесей. Смешивается с водой во всех соотношениях, малотоксичен
Лимеда НИБ-11 (ТУ 6-14-19-185—78)	Блестящее никелирование (процессы Лимеда НБ-2, Лимеда НС2-2)	Вязкая, маслообразная жидкость коричневого цвета. Допускается незначительный осадок. Легко растворяется в воде, малотоксична
Лимеда НИБ-12 (ТУ 6-09-4614—78)	Блестящее никелирование, процесс Лимеда НБ-3	Прозрачная желтоватая жидкость, темнеющая при выдерживании. Ограниченно растворима в воде, малотоксична
1,2,3-трис (бета-циан-этокси пропан (ТУ 6-09-05-447—76)	Микротрещиноватое никелирование (процесс Лимеда Нтр)	Бесцветная с желтоватым оттенком жидкость, ограниченно растворима в воде, малотоксична

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
Формалин (ГОСТ 1625—75)	Подблестящее никелирование и осаждение сплава олово—висмут (процесс Дне- прол-2)	Прозрачная, бесцветная жид- кость с острым запахом. Допу- скается выпадение осадка. Сме- шивается с водой во всех соот- ношениях, токсична
Фталимид (ТУ 6-09-3635—75)	Блестящее нике- лирование (про- цесс Лимеда НБ-1)	Кристаллический порошок бе- лого цвета. Малорастворим в воде (0,06 г на 100 г воды при 25 °С), легко растворяется в эти- ловом спирте, нетоксичен Порошок белого цвета. Раство- рим в воде, нетоксичен Кристаллический порошок бе- лого цвета, малорастворимый в воде, малотоксичен
Хлорамин Б (ОСТ 6-01-76—79) Лимеда Х-80 (ТУ 88 ЛитССР 4—81)	Блестящее нике- лирование Низкотемператур- ное саморегули- рующееся блестя- щее хромирова- ние Блестящее хроми- рование Блестящее хроми- рование	Порошок белого цвета, не рас- творяется в воде, нетоксичен Порошок темно-желтого цвета, не растворяется в воде, нетокси- чен Вязкая красновато-коричневая жидкость. Растворима в воде, нетоксична
ДХТИ-10 (ТУ 6-09-621—75) ДХТИ-11 (ТУ 6-09-4992—81)	Серебрение; осаждение сви- цовых полумато- вых и матовых покрытий	Паста от белого до слегка жел- товатого цвета. Растворима в воде, малотоксична
Полиглицерид алкени- лярных кислот (СВ-104п)	Блестящее олова- нирование (про- цесс Лимеда Sn-2) и осажде- ние сплава Sn—Bi	Механическая смесь неоргани- ческих и органических веществ. Однородный порошок белого цвета, легко растворяется в во- де. Продукт малотоксичен. До- полнительной очистки сточных вод не требуется. Повышает буферную емкость растворов хроматирования Ликонда 1 и Ликонда 2
Синтанол ДС-10 (ТУ 6-14-577—77)	Радужное хрома- тирование полу- блестящих и бле- стящих цинковых и кадмиевых по- крытий (процессы Ликонда 1, Ли- конда 2)	Механическая смесь неоргани- ческих солей. Однородный по- рошок желто-оранжевого цвета, легко растворяется в воде. Ток- сичен из-за присутствия соеди- нений шестивалентного хрома в количестве 15—16 г/л. Сто- чные воды обезвреживаются вос- становлением Cr (VI) в Cr (III)
Соль Ликонда 1 Б (ТУ 6-09-3662—74)	Радужное хрома- тирование полу- блестящих и бле- стящих цинковых и кадмиевых по- крытий (процесс Ликонда 2)	
Соль Ликонда 2А-Т (ТУ 6-18-203—75)		

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
Соль Ликонда 21 (ТУ 6-18-193—77)	Бесцветное хромирование блестящих цинковых покрытий (процесс Ликонда 21)	Механическая смесь неорганических солей, в том числе хромосодержащих. Сыпучий однородный порошок серо-коричневого цвета с фиолетовым оттенком, легко растворяется в воде. Токсичность обусловлена присутствием соединений шестивалентного хрома
Соль Ликонда 22 (ТУ 6-8-214—76)	Бесцветное с голубым оттенком хромирование блестящих цинковых покрытий (процесс Ликонда 22)	Композиция состоит из двух отдельных частей: Ликонда 22А и Ликонда 22В, которые представляют собой механические смеси неорганических солей, в том числе хромосодержащих. Ликонда 22А — однородный порошок желто-оранжевого цвета, Ликонда 22В — однородный порошок светло-желтого цвета, оба легко растворяются в воде. Токсичность обусловлена присутствием соединений шестивалентного хрома (0,002—0,1 г/л) и фтора (1—2 г/л). Требуется обезвреживание сточных вод от Cr^{6+} . После осаждения Cr^{3+} раствор дополнительно обрабатывают гидроксидом кальция для удаления ионов фтора
Соль Ликонда 25 (ТУ 6-18-200—78)	Бесцветное хромирование блестящих кадмиевых покрытий (процесс Ликонда 25) и бесцветное хромирование латуни (процесс Ликонда 28)	Механическая смесь неорганических солей, в том числе хромосодержащих, темно-бордового цвета. Легко растворяется в воде. Продукт токсичен из-за присутствия соединений шестивалентного хрома в количестве 32—37 г/л. Требуется очистка сточных вод
Композиция Ликонда 31 (ТУ 6-09-4410—77)	Черное хромирование цинковых покрытий (процесс Ликонда 31)	Механическая смесь органических и неорганических солей голубоватого цвета. Легко растворяется в воде, нетоксична
Композиция Ликонда 41 (ТУ 6-09-4429—77)	Зеленое хромирование цинковых и кадмиевых покрытий (процесс Ликонда 41)	Концентрированный раствор неорганических кислот и солей. Бесцветная жидкость, плотность при 20 °С 1,20—1,22; смешивается с водой во всех соотношениях. Токсичность обусловлена наличием концентрированной азотной и уксусной кислот. Применение в хромирующем растворе не требует дополнительной очистки сточных вод

Наименование добавки, НТД	Область применения	Основные характеристики добавок
Композиция Ликонда 52 (ТУ 6-09-5024—82)	Хроматирование с одновременным полированием цинковых сплавов (процесс Ликон- да 52)	Механическая смесь неоргани- ческих кислот и солей. Жидкость с желтовато-зеленым оттенком. Смешивается с водой в любых соотношениях. Токсичность обусловлена наличием азотной, серной и уксусной кислот
Композиция Ликонда 61 (ТУ 6-09-4934—82)	Защитно-декора- тивное оксидиро- вание меди и ее сплавов, а также никеля и серебра (процесс Ликон- да 61)	Композиция состоит из двух концентрированных растворов: Ликонда 61А — водный раствор смеси неорганических кислот и солей и Ликонда 61В — водный раствор смеси органических ве- ществ. Ликонда 61А — прозрач- ная жидкость голубоватого цве- та без механических примесей, при длительном хранении до- пустимо выпадение осадка. Ли- конда 61В — прозрачная жид- кость коричневого цвета без механических примесей. При хранении ниже 20 °С возможно выпадение осадка, растворимо- го при подогреве раствора до 40—50 °С. Смешивается с водой во всех соотношениях. Компо- зиция малотоксична. Обезвре- живание сточных вод сводится к обработке раствором хлорида железа $pH = 5,5-6,0$
Композиция Ликонда 71 (ТУ 6-09-4753—79)	Хроматирование алюминия и его сплавов (процесс Ликонда 71)	Механическая смесь неоргани- ческих солей. Однородный по- рошок желтого цвета. Легко рас- творяется в воде, малотоксична
Композиция Ликонда Ф-1 (ТУ 88 ЛитССР 3—81)	Фосфотирование гальванопокрытий (цинка) перед на- несением лако- красочных покры- тий или перед промасливанием	Композиция состоит из двух частей: Ликонда Ф-1А (для со- ставления ванн) и Ликонда Ф-1Б (для корректирования), кото- рые представляют собой водные растворы неорганических ве- ществ. Прозрачные жидкости, не содержащие механических примесей. При длительном хра- нении допускается выпадение осадка. Смешиваются с водой, малотоксичны

ТАБЛИЦА 2.2

ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Наименование материала	НТД	Область применения
Алюминия сульфат	ГОСТ 12966—75	Цинкование
Алюминия фторид	ТУ 6-09-1122—76	Хромирование
безводный AlF_3		
Аммония нитрат	ГОСТ 22867—77	Химическое травление меди и ее сплавов
NH_4NO_3		Анодное окисление меди и ее сплавов, осаждение молибдена
Аммония молибдат	ГОСТ 3765—78	Меднение, серебрение
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$		
Аммония роданид	СТ СЭВ 222—75	
NH_4SCN		Цинкование, платинирование
Аммония сульфат	ГОСТ 3769—78	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
Аммония сульфат	ТУ 6-09-15-364—78	Палладирование
Аммония борфторид	ТУ 6-09-1080—76	Подготовка поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением металлических покрытий
NH_4BF_4		Никелирование
Аммония ацетат	ГОСТ 3117—78	
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$		Палладирование
Аммония гидрофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	ГОСТ 3772—74	
Аммоний фосфориокислый однозамещенный $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	ГОСТ 3771—74	Фосфатирование
Аммония фторид	ГОСТ 4518—75	
NH_4F		Хромирование, покрытие сплавом олово—никель
Аммоний хлорид	ГОСТ 2210—73	Цинкование, кадмирование, палладирование, платинирование, покрытие сплавом палладий—никель
NH_4Cl		Платинирование
Ангидрид малеиновый	ГОСТ 5854—78	
Ангидрид хромовый технический CrO_3	ГОСТ 2548—77	Травление углеродистой стали и чугуна, снятие травильного шлама, полирование электрохимическое, хромирование, хроматирование
Ацетонитрил	ТУ 6-09-3534—82	Хроматирование
Бария нитрат технический $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ГОСТ 1713—79	Фосфатирование
Бария ацетат $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ГОСТ 5816—77	Хромирование
Висмута нитрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4110—75	Покрытие сплавом олово—висмут
Висмута сульфат $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-4218—81	Покрытие сплавом олово—висмут
Водорода пероксид	ГОСТ 177—77	Химическое травление меди и ее сплавов
Гексааквародия (III) сульфат $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-05-715—77	Родирование
Гидразина хлорид	ГОСТ 22159—76	Лужение
Гидрохинон (парадиоксibenзол)	ГОСТ 19627—74	Покрытие сплавом олово—свинец

Наименование материала	НТД	Область применения
Глицерин	ГОСТ 6259—75	Цинкование
Декстрин	ГОСТ 6034—74	Цинкование, кадмирование, меднение
Динатриевая соль нафталин-1,5-дисульфокислоты	ТУ 6-09-3049—73	Никелирование
Железа нитрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4111—74	Фосфатирование
Железа (II) сульфат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4148—78	Железные
Железа (III) хлорид $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4147—74	»
Железа оксалат	ТУ 6-09-3879—75	Хромирование
Кадмия сульфат $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4456—75	Кадмирование
Кадмии хлорид $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4330—76	»
Кадмия оксид CdO	ГОСТ 11120—75	»
Калия нитрат KNO_3	ГОСТ 4217—77	Полирование химическое
Калия тартрат $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 3655—77	Химическое и электрохимическое тонирование
Калия бихромат (технический) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	ГОСТ 2652—78	Травление алюминия и его сплавов, анодное окисление меди и ее сплавов
Калия гексафторо-(II)-феррат $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 6816—79Е	Серебрение, покрытие сплавом серебро—сурьма
Калия гексафторо-(III)-феррат $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	ГОСТ 4206—75	Хромирование
Калия йодид KI	ГОСТ 4232—74	Травление углеродистой стали и чугуна
Калия кремнийфторид	ТУ 6-09-1650—77	Травление алюминия и его сплавов, хромирование
Калия цитрат двузамещенный $\text{K}_3\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	ГОСТ 9190—73	Покрытие сплавом золото—никель
Калия цитрат однозамещенный $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 9189—73	То же
Калия цитрат $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 5538—78	Золочение
Калия перманганат технический	ГОСТ 5777—71	Травление коррозионностойких сталей
Калия персульфат	ГОСТ 4146—74	Никелирование
Калий-натрия тартрат $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 5845—79	Подготовка поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением металлических покрытий. Покрытие сплавом серебро—сурьма
Калий пиррофосфат технический $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ТУ 6-25-50—81	Лужение, меднение
Калия роданид KSCN	ГОСТ 4139—75	Никелирование, серебрение
Калия сульфид $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-339—71	Цинкование
Калия сульфат K_2SO_4	ГОСТ 4145—74	Железные

Наименование материала	НТД	Область применения
Калий-титанила оксалат	ТУ 6-09-1785—77	Анодное окисление алюминия и его сплавов
Калия титанат	ТУ 6-09-01-380—76	Кадмирование
Калия карбонат K_2CO_3	ГОСТ 4221—76	Серебрение, химические металлические покрытия, покрытие серебро—сурьма
Калия гидрофосфат $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	ГОСТ 2493—75	Золочение
Калия фосфат KH_2PO_4	ГОСТ 4198—75	Покрывание сплавом медь—цинк
Калия гидрофторид $KF \cdot 2H_2O$	ГОСТ 20848—75	Никелирование, хромирование, химическое оксидирование металлов
Калия гидрофторид KHF_2	ГОСТ 10067—80	Химическое травление коррозионностойкой стали, хромирование
Калия хлорид KCl	ГОСТ 4234—77	Цинкование
Калия хромат K_2CrO_4	ГОСТ 4459—75	Хромирование
Калия цианид технический KCN	ГОСТ 8465—79	Активация химическая, серебрение, золочение, покрытие сплавом медь—олово, олово—цинк, серебро—сурьма, золото
Кали едкое техническое	ГОСТ 9285—78	Золочение, покрытие сплавом серебро—сурьма, хромирование
Калия дициано-(I)-аргентат $KAg(CN)_2$	ТУ 6-09-451—75	Серебрение, покрытие сплавом серебро—сурьма, сплавами на основе золота, химическое серебрение
Калия дициано-(I)-аурат $KAu(CN)_2$	ГОСТ 20573—75	Золочение и химическое золочение, покрытия сплавами на основе золота
Квасцы алюмокалиевые технические $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	ГОСТ 15028—77	Цинкование
Кобальта (II) сульфат $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	ГОСТ 4462—78	Покрывание сплавом золото—кобальт
Магния нитрат $Mg(NO_3)_2$	ГОСТ 11088—75	Фосфатирование
Магния сульфат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	ГОСТ 4523—77	Никелирование,
Марганца (II) сульфат $MnSO_4 \cdot 5H_2O$	ГОСТ 435—77	Меднение
Меди (II) борфторид $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	ТУ 6-09-3964—75	Покрывание сплавом медь—свинец—олово
Меди (II) сульфат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	ГОСТ 4165—78	Меднение, покрытие сплавом медь—цинк
Меди цианид технический $CuCN$	ГОСТ 10018—79	Меднение, покрытие сплавом медь—олово, медь—цинк
Натрия нитрит $NaNO_2$	ГОСТ 4197—74	Химическое травление коррозионностойких сталей

Наименование материала	НТД	Область применения
Натрий нитрат техни- ческий NaNO_3	ГОСТ 828—77	Химическое травление корро- зионностойкой стали, меди и ее сплавов, травление углеродистой стали, палладирование, хрома- тирование
Натрия тартрат $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 3656—78	Меднение, покрытие сплавом
Натрия бихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	ГОСТ 2651—78	медь—цинк, серебро—сурьма
Натрий кремнийфто- рид технический Na_2SiF_6	ГОСТ 87—77	Хроматирование
Натрия муравьино- кислый безводный	ТУ 6-09-1466—76	„
Натрия станнат $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-1506—76	Лужение, покрытие сплавом
Натрия селенид Na_2SeO_3	ТУ 6-09-1315—76	медь—олово
Натрия сульфид тех- нический Na_2S	ГОСТ 596—78	Меднение
Натрия сульфат тех- нический Na_2SO_4	ГОСТ 6318—77	Цинкование, серебрение, покры- тие сплавами золота
Натрия карбоат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 84—76	Цинкование, никелирование, по- крытие сплавом медь—цинк, хроматирование
Натрий ацетат $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 199—78	Серебрение, покрытие сплавом
Натрия гидрофосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4172—76	медь—цинк, контактное золо- чение
Натрия пирогосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ГОСТ 342—77	Лужение, покрытие сплавом ни- кель—фосфор
Натрия фторид NaF	ГОСТ 4463—76	Палладирование
Натрия хлорид NaCl	ГОСТ 4233—77	Меднение
Натрия хлорид тех- нический очищенный NaCl	ТУ 6-13-10—77	Химическое травление корро- зионностойких сталей, лужение, никелирование
Натрия цианид тех- нический NaCN	ГОСТ 8464—79	Травление углеродистой, корро- зионностойкой стали, алюминия и его сплавов, гидридная обра- ботка титана и его сплавов, сня- тие травильного шлама, хими- ческая активация, кадмирование, меднение, никелирование
Натрия боргидрид технический NaBH_4	ТУ 6-02-656—76	Цинкование, кадмирование, мед- нение, покрытие сплавом медь— цинк
Натрия гипогосфит технический $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 16107—79	Платинирование
Никеля (II) борфто- рид $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-17-106—78	Золочение, химическое никели- рование
		Подготовка поверхности алюми- ния и его сплавов перед нанесе- нием металлических покрытий

Наименование материала	НТД	Область применения
Никеля хлорид $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4038—79	Никелирование, покрытие сплавами олово—никель, палладий—никель
Никеля сульфат	ГОСТ 4465—74	Никелирование, покрытие сплавом на основе золота
Никели сульфат технический $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 2665—73	То же
Никеля сульфамат $\text{Ni}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	ТУ 6-09-2350—78	Никелирование, медиение
Никеля (II) ацетат $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ТУ 6-09-3848—75	Наполение
Олова (II) борфторид (30 %-ый раствор) $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	ТУ 6-09-2683—77	Покртыие сплавом никель—кобальт
Олово гранулированное	ТУ 6-09-2704—78	Покртыие сплавом олово—свинец
Олова хлорид $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 36—78	Лужение, покрытие сплавом олово—никель
Олово (II) сульфат SnSO_4	ТУ 6-09-1502—75	Лужение, покрытие сплавами олово—висмут, олово—цинк
Олово тетрахлорид $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-3084—82	Покртыие сплавом олово—цинк
Палладия хлорид $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-2025—72	Палладирование, покрытие сплавом палладий—никель
Сахарин	ТУ 64-6-126—80	Никелирование, палладирование, покрытие сплавом палладий—никель
Свинца нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	ГОСТ 4236—77	Покртыие сплавом олово—свинец
Свинца борфторид $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	ТУ 6-09-4409—77	Свинцевание, покрытие сплавом никель—кобальт
Свинца (II) сульфид PbS	ТУ 6-09-3118—78	Химический никель—фосфор
Серебра нитрат AgNO_3	ГОСТ 1277—75	Серебрение, покрытие сплавом серебро—сурьма, контактное серебрение
Синтанол ДС-10	ТУ 6-14-577—77	Обезжиривание химическое, травление углеродистой стали и чугуна, лужение, покрытие сплавом олово—висмут, олово—свинец
Синтанол ДС-7	ТУ 6-14-1037—79	Цинкование
Спирт поливиниловый	ГОСТ 10779—78	Хроматирование
Стронция сульфат SrSO_4	ТУ 6-09-4164—76	Хромирование
Сульфит натрия Na_2SO_3	ГОСТ 5644—75	Покртыие сплавом на основе золота
Б-сульфосалициловой кислоты моноватриевая соль 2-водная	ТУ 6-09-115—75	Медиение
Сурьмы триоксид Sb_2O_3	ТУ 48-14-1—77	Покртыие сплавом серебро—сурьма
Таллии (I) сульфат Tl_2SO_4	ТУ 6-09-01-276—75	Золочение

Наименование материала	НТД	Область применения
Тетрахлорэтилен	ТУ 6-09-4084—75	Химическое обезжиривание
Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	—	Цинкование, кадмирование, платинирование, покрытие сплавом медь—свинец—олово
Паратолуолсульфамид	ТУ 6-09-3995—76	Никелирование
Трилон Б (соль ди-натриевая этилен-диаминтетрауксусной кислоты)	ГОСТ 10652—73	Серебрение, покрытие сплавами золота, анодное окисление алюминия
Тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 9337—79	Обезжиривание химическое и электрохимическое, химическое оксидирование
1,2,3-Трис-(бета-цианэтокси)-пропан	ТУ 6-09-05-447—76	Никелирование
Трихлорэтилен техни-ческий	ГОСТ 9976—83	Обезжиривание органическими растворителями
Триэтианолами пара-феолсульфокислота	ТУ 6-09-2448—72 ТУ 6-09-4137—75	Полирование электрохимическое, лужение, свинцевание
Хрома (III) нитрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4471—78	Хромирование
Цинка нитрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 5106—77	Фосфатирование
Цинка борфторид $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-2551—77	Подготовка поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением металлических покрытий
Цинка сульфат $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4174—77	Цинкование, никелирование, покрытие сплавом медь—цинк, олово—цинк
Цинка хлорид техни-ческий ZnCl_2	ГОСТ 7345—78	Цинкование
Цинка оксид ZnO	ГОСТ 10262—73	Подготовка алюминия и его сплавов перед нанесением металлических покрытий, цинкование, покрытие сплавом олово—цинк
Цинка гидрофосфат $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 16992—78	Фосфатирование
Цинка цианид техни-ческий $\text{Zn}(\text{CN})_2$	ТУ 6-03-383—80	Покрывание сплавом медь—цинк, цинкование
Цинка оксалат	ТУ 6-09-1625—77	Фосфатирование
Этиленгликоль	ГОСТ 19710—83Е	Кадмирование
Этилендиамин (70 %-ый раствор)	ТУ 6-09-147—75	Химический никель—бор

ТАБЛИЦА 2.3

**РАСТВОРИМЫЕ АНОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ
И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Аноды (НТД)	Марка материала (НТД)	Размеры
Цинковые (ГОСТ 1180—71)	Ц0, Ц1, Ц2 (ГОСТ 3640—79)	$d = 5 \div 10$ мм; $b = 65; 75; 100 \div 600$ мм; $l = 40 \div 1000$ мм и $d = 12; 14; 20$ мм; $b = 100 \div 600$ мм; $l = 40 \div 1000$ мм $d = 4 \div 10; 12; 15$ мм; $b = 100 \div 300$ мм; $l = 400 \div 1000$ мм
Кадмиевые (ГОСТ 1468—71)	Кд0, Кд1 [ГОСТ 1467—77 (СТ СЭВ 143—75)]	$d = 2 \div 15$; $b = 75 \div 1000$ мм $l = 300 \div 2000$ мм
Медные (ГОСТ 767—70)	М1 (ГОСТ 859—78); АМФ (ГОСТ 767—70)	$d = 4; 6; 8; 10; 12$ мм; $b = 100 \div 600$ мм; $l = 400 \div 2000$ мм. Овального сечения 80×35 мм; $l = 400 \div 1200$ мм
Никелевые (ГОСТ 2132—75)	НПА1, НПА2, НПАН (ГОСТ 429—78)	Все марки в виде чушек; ОВЧ-000 — также в слитках и прутках; 01пч. 01 — также в блоках
Оловянные (ГОСТ 860—75)	ОВЧ-000, 01пч, 01, 02, 03, 04	$d = 2 \div 8; 10$ мм; при $b = 50$ мм $l = 100$ мм; при $b = 50; 100$ мм $l = 200$ мм; при $b = 150$ мм $l = 300$ мм
Серебряные (ГОСТ 25474—82)	Ср 999,9 АН	$d = 0,1 \div 5$ мм; $b = 50 \div 150$ мм; $l = 100 \div 300$ мм
Золотые (ГОСТ 23475—79)	Зл999,9	Отливаются непосредственно в цехе
Свинцовые ТУ 48-08-46—71 (ГОСТ 3778—77)	С0, С1, С2	

ТАБЛИЦА 2.4

**МАТЕРИАЛ НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ (КАТОДОВ),
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ**

Операции	Материал анода (катада)	НТД
Обезжиривание электрохимическое деталей из стали, меди и ее сплавов и из цинковых сплавов	Сталь никелированная Сталь листовая горячекатаная	Электроды собственного изготовления ГОСТ 19903—74
Электрополирование сталей углеродистых, коррозионно-стойких, а также алюминия и его сплавов	Листы свинцовые Роли свинцовые	ГОСТ 9559—75 ГОСТ 89—73
Электрополирование меди и ее сплавов	Аноды медные	ГОСТ 767—70
Анодное оксидирование алюминия	Листы свинцовые Роли свинцовые Аноды свинцовые Листы алюминиевые	ГОСТ 9559—75 ГОСТ 89—73 ТУ 48-21-657—79 ГОСТ 21631—76 ГОСТ 19903—74
Анодное снятие шлама	Сталь листовая горячекатаная	

Операция	Материал анода (катода)	НТД
Хромирование защитно-декоративное, твердое	Сплав: свинец 90 % сурьма 8 % олово 2 % Аноды оловянно-свинцовые Листы свинцовые Роли свинцовые	Электроды собственного изготовления ГОСТ 3778—77Б ГОСТ 1089—73 ГОСТ 860—75 ТУ 48-13-20—77 ГОСТ 9559—75 ГОСТ 89—73
Хромирование в саморегулирующемся электролите	Сплав: свинец 90 % олово 10 % Аноды оловянно-свинцовые	Электроды собственного изготовления ГОСТ 3778—77Е ГОСТ 860—75 ТУ 48-13-20—77
Золочение	Коррозионностойкая сталь типа 18-8 Титан платинированный	ГОСТ 7350—77 ТУ 6-01-844—82

2.5. КИСЛОТЫ, ЩЕЛОЧИ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ТАБЛ. 2.5 и 2.6)

ТАБЛИЦА 2.5

КИСЛОТЫ, ЩЕЛОЧИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Наименование	НТД	Область применения
Кислота: азотная HNO_3 азотная концентрированная	ГОСТ 4461—77 ОСТ 6-03-270—76	Травление химическое коррозионностойкой стали, меди и ее сплавов, алюминия и его сплавов; снятие травильного шлама; химическая активация, полирование электрохимическое
бензойная $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ борфтористоводородная HBF_4 ортофосфорная H_3BO_3	ГОСТ 10521—78 ТУ 6-09-2577—77 ГОСТ 6552—80	Палладирование Свинцевание, покрытие сплавом олово—свинец Травление углеродистой стали, меди и ее сплавов, алюминия и его сплавов, полирование химическое и электрохимическое
серная H_2SO_4 серная техническая	ГОСТ 4204—77 ГОСТ 2184—77	Травление углеродистой стали и чугуна, коррозионностойкой стали, меди и ее сплавов, алюминия и его сплавов, гидридная обработка титана и его сплавов, снятие травильного шлама, химическая активация, полирование, кадмирование, лужение, медиение, никелирование, хромирование, родирование, сплавы олово—висмут

Наименование	НТД	Область применения
соляная HCl соляная синтетическая техническая	ГОСТ 3118—77 ГОСТ 857—78	Травление углеродистой коррозионностойкой стали и чугуна, меди и ее сплавов, алюминия и его сплавов, гидридная обработка титана и его сплавов, химическая активация, химическое полирование, лужение, железнение
сульфаминовая (амидосульфоновая) HSO_3NH_2 уксусная CH_3COOH	ТУ 6-03-381—80 ГОСТ 61—75	Родирование Травление меди и ее сплавов, химическая активация, химическое полирование
плавиковая техническая HF	ГОСТ 2567—73	Химическое травление коррозионностойкой стали, меди и сплавов, снятие травильного шлама
щавелевая $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ щавелевая техническая	ГОСТ 22180—76 ТУ 6-14-1047—79	Химическое полирование То же
Аммиак водный NH_4OH	ГОСТ 3760—79	Палладирование, покрытие сплавом медь—цинк
Кали едкое техническое KOH	ГОСТ 9285—78	Золочение
Натр едкий технический, марка ТР	ГОСТ 2263—79	Обезжиривание химическое, электрохимическое; травление углеродистой стали и чугуна;
Натрия гидроксид NaOH	ГОСТ 4328—77	химическое травление коррозионностойкой стали, алюминия и его сплавов; снятие травильного шлама; цинкование; лужение; медиение; хромирование

ТАБЛИЦА 2.6

**ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ**

Материал	НТД	Область применения
Моющее средство «Прогресс» Вещества текстильно-вспомогательные: «Препарат ОС-20» «Этамон-ДС» Депрессант «Пенохром» Диспергатор НФ технический, марка Б	ТУ 38-10719—77 ГОСТ 10730—82 ТУ 6-14-912—78 ТУ 6-09-4990—81 ГОСТ 6848—79	Лужение, никелирование Лужение Серебрение Хромирование Серебрение, покрытие сплавом серебро—сурьма, цинкование

Материал	НТД	Область применения
Ингибитор БА-6	ТУ 6-02-1192—79	Травление углеродистой стали и чугуна
Ингибитор И-1-Е	ТУ 38-103525—82	Пассивирование
Ингибитор КИ-1	ТУ 6-01-873—76	Травление углеродистой стали и чугуна
Катапин Б-300	ТУ 6-111-1-133—74	Полирование электрохимическое
Катапини БПВ	ТУ 6-01-503—70	То же
Клей мездровый	ГОСТ 3252—80	Кадмирование, свинцевание, лужение, покрытие сплавом олово—свинец, олово—цинк
Клен фенолополивинилацетальные	ГОСТ 12172—74	Наполнение и пропитка
Масла идиустриальные общего назначения	ГОСТ 20799—75	То же
Масло касторовое техническое	ГОСТ 6757—73	»
Масла цилиндрыые тяжелые	ГОСТ 6411—76	»
Мыло хозяйственное твердое	ОСТ 18-368—80	»
Обезжириватель ДВ-301	ТУ 38-40835—79	Химическое обезжиривание
Осветлитель	ТУ 6-09-08-337—74	Цинкование
Препарат моющий «Импульс»	ТУ 38-101833—80	Обезжиривание химическое, покрытие сплавом олово—висмут
Препараты моющие синтетические МЛ-51 и МЛ-52	ТУ 84-228—76	Обезжиривание химическое
Препарат «Хромин»	ОСТ 6-02-28—82	Хромирование
Силикат натрия растворимый	ГОСТ 13079—81	Обезжиривание химическое
Смачиватель СВ-104п	ТУ 6-14-43—75	Лужение
Смачиватель СВ-133	ТУ 6-14-994—80	»
Средство моющее «Деталин»	ТУ 18	Химическое обезжиривание
Средства моющие синтетические «Лабомид-101», «Лабомид-102», «Лабомид-203», «Лабомид-204»	РСФСР 506—72	То же
Средства моющие технические:	ТУ 38-10738—80	
Вертолин-74»	ТУ 38-10960—81	»
«Полиника»	ТУ 38-10951—79	»
«Сульфонол НП-3»	ТУ 84-509—74	Травление углеродистой стали и чугуна
Стеарат НБ-5	ТУ 6-09-3940—75	Наполнение и пропитка
Стекло натриевое жидкое	ГОСТ 13078—81	Химическое и электрохимическое обезжиривание
Сульфуголь	ГОСТ 5696—74	Обезжиривание органическими растворителями, травление коррозионно-стойкой стали

Материал	НТД	Область применения
Ткани фильтровальные хлопчатобумажные	ГОСТ 20714—75	Цинкование
Ткани хлопчатобумажные бязевой группы	ГОСТ 11680—76	Цинкование
Уголь активный древесный дробленый	ГОСТ 6217—74	Серебрение
Уголь осветляющий древесный ОУ-Э	ТУ 6-16-2408—80	
Хладон 113 технический	ГОСТ 23844—79	Обезжиривание органическими растворителями
Эмульсия КЭ-10-21 (30 %)	ГОСТ 19710—74	Обезжиривание химическое

3

МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Все изделия, на которые наносят защитно-декоративные покрытия, как правило, проходят механическую подготовку.

При выборе способа механической подготовки поверхности и соответствующего оборудования учитывают следующие факторы:

- исходную поверхность и требуемое качество обработки;
- наличие и вид дефектов поверхности, продуктов коррозии, термическую обработку, степень загрязненности и коррозионного поражения очищаемой поверхности;
- размеры и конфигурацию обрабатываемых деталей;
- объем и сроки выполнения работ;
- необходимость максимального ограничения ручного труда.

Преимущества механических методов подготовки поверхности:

- отсутствие химикатов (солей) на очищенной поверхности и необходимости их удаления промывкой;
- отсутствие загрязнений сточных вод и водоемов;
- возможность механизации и автоматизации; возможность включения некоторых способов обработки в поточные линии;
- отсутствие необходимости сушки деталей (за исключением жидкостных методов обработки).

Однако механические методы обработки трудоемки и дорогостоящи. В результате механической обработки нарушается кристаллическая решетка поверхностного слоя металла.

Выбор метода подготовки поверхности осуществляют при первоначальной разработке технологического процесса, принятии решений о техническом перевооружении или реконструкции производства, замене оборудования в связи с увеличением объемов работ или сменой объекта производства.

Для определения оптимального метода подготовки поверхности принимают во внимание технические требования к деталям (функциональные, технологические, эстетические); тип производства (индивидуальное, серийное, массовое); технологические возможности рассматриваемых методов; производительность метода; определяющие параметры деталей (материал, конфигурация, габариты, масса и др.).

Оптимальным решением не всегда может быть использование одного метода обработки (отделки) поверхности деталей; в ряде случаев необходимо применение двух или нескольких технологически дополняющих друг друга методов (например, травления с последующим крацеванием; галтования с последующим шлифованием или полированием и т. п.). Выбор метода или сочетания методов следует всегда сопровождать расчетом экономической эффективности.

В цехах металлопокрытий наиболее распространены два вида механической обработки поверхности изделий — декоративное шлифование и полирование. Назначение обоих процессов — получить заданную поверхность основного металла: гладкую и блестящую или матовую. Блестящая поверхность требуется главным образом при нанесении покрытия на медь и ее сплавы, а также на цинковый сплав, коррозионностойкую сталь и другие металлы и их сплавы. При отделке углеродистой стали и чугуна поверхности основного металла чаще всего придают матовый тон. В некоторых случаях не только основной металл, но и гальванические покрытия подвергают специальной механической обработке для получения матового тона.

Применяют также крацевание, обработку металлическим песком, дробью и другие способы обработки поверхности. Особый интерес представляет безабразивная обработка пластическим деформированием.

Между шлифованием и полированием существует тесная взаимосвязь, однако отождествлять эти понятия нельзя.

Декоративное шлифование — простой механический процесс снятия металла одновременно работающими режущими кромками абразивных зерен, срезающими стружку, причем этот процесс сопровождается выделением тепла.

Декоративное полирование — комплекс механического, химического и электрического процессов устранения неровностей с поверхности металла. Механический процесс характеризуется перемещением мельчайших выступов в углубления при самом незначительном удалении металла. Этому способствует тепло, которое возникает вследствие трения быстро вращающегося по-

лировального круга о поверхность полируемой детали. Химический процесс происходит в результате взаимодействия полирующих паст и окружающей среды, под влиянием которых на поверхности детали растворяются оксиды. Электрический процесс возникает вследствие взаимодействия трущихся поверхностей детали и быстро вращающегося круга, шаржированного пастой. Полированная поверхность приобретает блестящий, зеркальный вид с большим коэффициентом отражения света. Размер и масса детали после полирования остаются почти неизменными.

Некачественная подготовка поверхности изделий особенно заметна при защитно-декоративных покрытиях.

3.2. КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ И МЕТОДЫ ЕГО ОЦЕНКИ

Требования к качеству поверхности изделий перед нанесением покрытий регламентированы ГОСТ 9.301—78, ГОСТ 2789—73* и отраслевыми стандартами.

Качество поверхности определяется двумя основными показателями: шероховатостью и волнистостью [3.1].

3.2.1. ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Микрогеометрическая площадь поверхности, обработанная шкуркой, примерно в 16 раз, а полированная в 10—13 раз больше этой же площади в обычном геометрическом измерении.

Шероховатость поверхности регламентирована приведенными стандартами. Термины и определения основных понятий по шероховатости поверхности установлены ГОСТ 25142—82 (СТ СЭВ 1156—78).

Шероховатость поверхности является одной из основных геометрических характеристик качества поверхности и оказывает существенное влияние на эксплуатационные показатели.

В табл. 3.1 приведены соотношения значений высотных параметров R_a , R_z , $R_{\max}$ и базовой длины l по ГОСТ 2789—73 (СТ СЭВ 638—77).

В табл. 3.2 указаны применявшиеся ранее классы шероховатости поверхности по ГОСТ 2789—73 и соответствующие им диапазоны значений параметров R_a и R_z .

ГОСТ 2789—73 (СТ СЭВ 638—77) устанавливает также типы направлений неровностей (параллельный, перпендикулярный, перекрещивающийся, произвольный, кругообразный, радиальный, точечный).

* С января 1980 г. в ГОСТ 2789—73 введен стандарт СТ СЭВ 638—77. При этом в ГОСТ 2789—73 изменена терминология, введены новые таблицы, упразднены классы шероховатости.

ТАБЛИЦА 3.1

СООТНОШЕНИЕ ВЫСОТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ВАЗОВОЙ ДЛИНЫ *

R_a , мкм	$R_z = R_{\max}$, мкм	l , мм
До 0,025	До 0,10	0,08
Св. 0,025 до 0,4	Св. 0,10 до 1,6	0,25
» 0,4 » 3,2	» 1,6 » 12,5	0,8
» 3,2 » 12,5	» 12,5 » 50	2,5
» 12,5 » 100	» 50 » 400	8,0

* Параметры R_a , R_z представляют собой среднюю высоту неровностей профиля (R_a — всех неровностей; R_z — наибольших неровностей), параметр $R_{\max}$ — полную высоту неровностей.

ТАБЛИЦА 3.2

КЛАССЫ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПО ГОСТ 2789—73

Классы шероховатости	Параметры шероховатости, мкм	
	R_a	R_z
1	От 80 до 40	От 320 до 160
2	» 40 » 20	» 160 » 80
3	» 20 » 10	» 80 » 40
4	» 10 » 5,0	» 40 » 20
5	» 5,0 » 2,5	» 20 » 10
6	» 2,5 » 1,25	» 10 » 6,3
7	» 1,25 » 0,63	» 6,3 » 3,2
8	» 0,63 » 0,32	» 3,2 » 1,6
9	» 0,32 » 0,16	» 1,6 » 0,8
10	» 0,16 » 0,08	» 0,8 » 0,4
11	» 0,08 » 0,04	» 0,4 » 0,2
12	» 0,04 » 0,02	» 0,2 » 0,1
13	» 0,02 » 0,01	» 0,1 » 0,05
14	< 0,01	» 0,05 » 0,025

3.2.2. ВОЛНИСТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Высота неровностей волнистости и высота шероховатости примерно одинаковы; отношение шагов к высоте различны.

В соответствии с рекомендациями СЭВ даны основные понятия волнистости.

Волнистость — совокупность периодически повторяющихся неровностей на поверхности, которые образуются прежде всего в связи с колебаниями или относительными колебательными движениями в системе станок—инструмент—изделие.

Волнистость определяется на нормальном сечении поверхности, при этом шероховатость и другие отклонения формы исключаются.

К волнистости обычно относятся периодические неровности, у которых отношение шага к высоте больше 40. У изделий с круглым сечением к волнистости относятся отклонения в радиальном сечении, у которых шаг меньше $\frac{1}{16}$ окружности.

Профиль волнистости — измеренный профиль, в котором не учитываются шероховатость поверхности и отклонения формы.

Средняя линия профиля волнистости — линия, имеющая форму номинального профиля и делящая профиль волнистости таким образом, что в области участка измерения сумма квадратов расстояний точек профиля волнистости до этой линии наименьшая.

Длина участка измерения волнистости — длина базовой линии волнистости, которая необходима для определения параметров профиля волнистости. Она должна быть не менее пятикратного наибольшего шага волнистости.

Высота волнистости — среднее арифметическое значение из пяти значений высоты неровности.

Средний шаг волнистости — среднее арифметическое значение длин отрезков средней линии, последовательно, расположенных в пределах длины участка измерения, ограниченных точками пересечения с соседними участками измеренного профиля волнистости, имеющую первую производную одного знака.

3.2.3. ПОВЕРХНОСТЬ С РЕГУЛЯРНЫМ МИКРОРЕЛЬЕФОМ

Поверхность с регулярным микрорельефом регламентируется ГОСТ 24773—81.

Новый метод, разработанный проф. Ю. Г. Шнейдером [3.12], позволяет специальными способами наносить на поверхность деталей машин, приборов и других изделий регулярный микрорельеф (РМР). Стандарт устанавливает параметры и характеристики РМР, термины и определения.

Требования к параметрам РМР устанавливаются без учета дефектов поверхности (раковины, риски, царапины, поры и др.), а в особо необходимых случаях оговариваются и дополнительно устанавливаются. Параметры РМР назначают с учетом наибольших значений выбранных параметров, диапазонов значений, номинальных значений.

РМР включают полностью регулярные микрорельефы (ПРМР) и частично регулярные микрорельефы (ЧРМР).

Поверхности с ПРМР характеризуются типом элемента поверхности — четырехугольным и шестиугольным; формой элемента — выпуклым и вогнутым микрорельефом.

Поверхности с ЧРМР характеризуются группой видом (шахматное расположение микрорельефа, кольцевое, полное пересечение микрорельефа, неполное, отсутствие пересечения); формой (выпуклый микрорельеф, вогнутый микрорельеф).

ГОСТ 2789—73 (СТ СЭВ 638—77) обеспечивает повышенные требования к качеству изделий путем полного учета свойств

шероховатости поверхности и прогрессивных методов их нормирования. Стандарт устанавливает требования к шероховатости поверхности независимо от метода ее получения или обработки. Это позволяет применять требования стандарта к поверхности, обработанной резанием, литьем, прессованием, электрохимическими и другими методами.

3.2.4. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ

Количественную оценку качества поверхности (шероховатости) определяют с помощью специальных приборов. Визуальная проверка по эталонам не является точной и объективной. Этому способу всегда следует предпочитать применение инструментальных методов проверки с помощью приборов [3.1].

В зависимости от требуемой точности измерений и вида поверхности применяют различные профилографы и профилометры. Они позволяют определять шероховатость в большом диапазоне, дают большие вертикальные увеличения рельефа поверхности, обладают высокой точностью, надежностью и простотой записи. Контактный способ определения шероховатости — почти единственный метод, позволяющий при работе с профилометрами без предварительной записи рельефы получить численные значения величины шероховатости.

Для определения шероховатости поверхности выпускают следующие пять типов щуповых приборов: профилометры П-7, П-10, П-16 и профилографы ПГ-5, ПГ-10, а также три типа приборов с электромеханическими преобразователями:

- профилограф-профилометр 201 блочной конструкции, предназначенный для измерения шероховатости в широких пределах;
- профилограф-профилометр 202 (по сравнению с 201 он более универсален);
- портативный профилометр 253 (взамен переносного профилометра 204), предназначенный для работы в цеховых условиях.

Помимо приведенных выше щуповых приборов, отечественная промышленность выпускает и другие приборы.

Наряду с контактными приборами могут быть рекомендованы бесконтактные оптические приборы, основанные на принципе светового сечения (ПСС), теневой проекции (ПТС) и интерференции света (МИИ), изготавливаемые по ГОСТ 9847—79. В настоящее время промышленность выпускает также оптические приборы для измерения шероховатости поверхности: микроинтерферометры МИИ-4, МИИ-9, МИИ-10, МИИ-12, двойной микроскоп МИС-11, двойной микроскоп ПСС-2, прибор теневой сечения ПТС-2.

Влияние способов подготовки поверхности и условий электроосаждения на шероховатость поверхности показано в табл. 3.3 и 3.4.

ТАБЛИЦА 3.3

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ
И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ**

Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм	Высота микронеровностей после покрытия в зависимости от способа обработки, мкм				
		дробеструйного	гидропескоструйного	гальваника	шлифования	полирования
Исходная поверхность	—	44,0	44,0	0,28	0,32	0,2
Матовое никелирование	12	30,3	30,3	0,36	0,22	0,16
То же	24	32,8	35,3	0,46	0,30	0,24
Блестящее никелирование	12	31,6	34,3	0,55	0,36	0,33
То же	24	29,9	33,8	0,44	0,31	0,27
»	12	35,4	35,9	0,55	0,28	0,3
Хромирование	1	35,4	35,9	0,55	0,28	0,3
Матовое никелирование	24	30,3	33,3	0,44	0,17	0,19
Хромирование	1	30,3	33,3	0,44	0,17	0,19
Матовое никелирование	3	36,0	35,8	0,35	0,35	0,26
Меднение	12	36,0	35,8	0,35	0,35	0,26
Блестящее никелирование	12	36,0	35,8	0,35	0,35	0,26
Хромирование	1	36,0	35,8	0,35	0,35	0,26

ТАБЛИЦА 3.4

**ПАРАМЕТРЫ ШЕРОХОВАТОСТИ ДО ПОКРЫТИЯ (А)
И ПОСЛЕ ПОКРЫТИЯ (Б)**

Вид покрытия	R_z , мкм		Вид покрытия	R_z , мкм	
	А	В		А	В
Меднение	10,0	6,3	Кадмирование	6,3	6,3
Никелирование:			Лужение	10,0	10,0
глянцевое	6,3	0,8	Серебрение:		
полуглянцевое	10,0	6,3	блестящее	6,3	0,8
матовое	20,0	20,0	матовое	20,0	10,0
Хромирование:			Воронение стали	10,0	10,0
блестящее	6,3	0,8	Оксидирование:		
полублестящее	20,0	6,3	латуни	6,3	10,0
матовое	20,0	20,0	алюминия	10,0	10,0
Цинкование	6,3	20,0	Фосфатирование	20,0	40,0

3.2.5. КОНТРОЛЬ ВНЕШНЕГО ВИДА ПОВЕРХНОСТИ

Визуальный контроль качества декоративного шлифования и полирования широко применяют в гальваническом производстве: он неразрывно связан с контролем качества покрытий. Оба вида контроля дополняют друг друга.

Различают промежуточный, окончательный и летучий контроль.

При промежуточном контроле осматривают поверхности всех изделий партии после шлифования и полирования основного металла, после полирования покрытий (медь, никель и др.).

Окончательный контроль заключается в осмотре поверхности после всех видов покрытий (этому виду контроля подвергают все детали предъявляемой партии).

Летучий контроль осуществляется осмотром поверхности после омеднения, никелирования, хромирования и нанесения других покрытий и проверки толщины покрытий после полирования. Летучий контроль проводят несколько раз в смену, чтобы выявить и предупредить поступление на механическую обработку (полировку) деталей с дефектными покрытиями, а также обеспечить своевременное исправление гальванических ванн. Толщину покрытий проверяют для того, чтобы не допустить поступление на полирование деталей с покрытиями недостаточной толщины и своевременно принять меры, обеспечивающие нормальную работу ванн.

Контроль качества шлифования и полирования обычно осуществляется невооруженным глазом.

Для выявления участков поверхности гальванических покрытий, прополированных до основного металла, можно пользоваться химическими реактивами.

В цехах покрытий распространение получила проверка с помощью матовой бумаги, которой заслоняют деталь от падающего на ее поверхность света. Прополированные участки, как и недополированные, в этом случае резко контрастируют с нормально отполированной поверхностью.

Более совершенны методы обнаружения дефектов на поверхности деталей: их осуществляют с помощью устройств, предусматривающих применение рассеянного света.

Качество полирования основного металла и покрытий можно проверять с помощью эталонов.

Проверка толщины покрытий после полирования осуществляется химическим или инструментальными методами. Мерительный инструмент применяют главным образом после хромирования «в размер» или под шлифование. Для проверки толщины покрытий применяют также толщиномеры, которые описаны в разделе 19.

Важнейшее условие обеспечения качества покрытий и их декоративной обработки — строгое выполнение государственных стандартов, в частности ГОСТ 9.301—78 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Технические требования» и ГОСТ 9.302—79 (СТ СЭВ 990—78) «ЕСЗСК. Покрытия металлические неорганические. Правила приемки и методы контроля». Эти стандарты включают большой перечень значений основных показателей качества. Поэтому выполнение требований стандарта уже гарантирует высокий уровень качества продукции.

3.3. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ПОВЕРХНОСТИ

Шероховатость поверхности основного металла устанавливают в соответствии с нормативно-технической документацией. Шероховатость поверхности основного металла при нанесении покрытий должна быть в пределах R_z , мкм: для защитных покрытий 40—20, для защитно-декоративных 10—6,3, для твердых и электроизоляционных анодно-оксидных покрытий 6,3—3,2.

Следует учитывать, что шероховатость поверхности после нанесения никелевого, хромового, оловянного, оловянно-никелевого, кадмиевого покрытий почти не изменяется, а после нанесения других покрытий снижается. Покрытия с блескообразующими и выравнивающими добавками повышают качество поверхности.

Требования к шероховатости поверхности не распространяются на наружные и внутренние поверхности изделия, на изделия, изготовленные из проволоки и ленты, а также на резьбовые поверхности штампованных деталей с толщиной материала до 4 мм.

На поверхности деталей не допускаются: неоднородность проката, закатанная окалина, заусенцы, расслоения и трещины, в том числе выявившиеся после обработки; коррозионные повреждения, поры и раковины, выводящие размеры деталей за предельные отклонения.

Поверхность деталей, изготовленных из горячекатаного металла, должна быть чистой и не иметь видимых дефектов и загрязнений. Неоднородность проката, закатанная окалина, раковины, поры, расслоения, выявившиеся после травления, шлифования, полирования и других методов обработки поверхности, недопустимы.

На поверхности литых и кованных деталей не должно быть пор, газовых и усадочных раковин, шлаковых включений, спаев, недоливов, трещин. Поверхностная пористость деталей из спеченных металлопорошков не должна быть более 20 %. Все отклонения от норм должны оговариваться в технической документации.

Поверхность изделий, подвергнутых галтовке, песко- и дробеструйной обработке, также должна быть без окалины, травильного шлама, продуктов коррозии и заусенцев.

Поверхность шлифованных и полированных изделий не должна иметь забоин, вмятин, раковин, пор, расслоений, прижогов, рисок, трещин, заусенцев и следов обработки инструментом.

Острые углы и кромки деталей должны быть скруглены или иметь фаски диаметром 0,3 мм. Исключение составляют детали из материала толщиной до 1 мм. Допускаются технические обоснованные отклонения, оговариваемые в нормативно-технической документации. Радиус закругления деталей под анодно-оксидное покрытие 0,5 мм.

Угловые, фасонные, радиусные и другие швы сварных соединений, полученных газовой или электродуговой сваркой встык

или внахлестку, должны быть непрерывными и не иметь непроваров.

Детали из титановых сплавов сваривают аргоно-дуговой сваркой, а детали из алюминиевых сплавов — припоем марки 34А. Перед операциями нанесения покрытия швы полируют.

Клеевой валик на клеесварных соединениях должен быть сплошным, не иметь вздутый пузырей и отслоений. Излишки клея в околошовной зоне не допускаются. Дефекты в клеевом валике, появившиеся после сварки, устраняют добавлением клея.

Паяные узлы должны быть сплошными по всему периметру деталей. Сварные и паяные швы тщательно зачищают.

Поверхность деталей, подлежащих покрытию, не должна иметь дефектов, влияющих на защитную способность и окончательную отделку покрытий. Поры, раковины, трещины, непропаи и другие дефекты, появившиеся при зачистке швов, паяных твердыми припоями, должны быть устранены; если невозможна подпайка твердыми припоями, дефекты устраняют подпайкой припоями марок ПОС_р3, ПС70 КВ, ПС_р2,5, ПС_р2. Для выявления пор на паяном шве рекомендуется предварительное серебрение или меднение деталей на толщину 1—2 мкм. Допускается после гальванопокрытий подпайка мягкими припоями пор, ракогин и непропаев не более чем на 0,2—0,25 мм длины шва. Допускается равномерное растекание припоя шириной до 10 мм, отдельные несквозные поры, очищенные от остатков флюса и не нарушающие герметичности паяных швов.

На деталях из цветных металлов и деталях из стального литья, изготовленных по ГОСТ 977—75, подлежащих нанесению гальванических и химических покрытий, исправление дефектов литья методом заварки не допускается.

На нерабочей поверхности литых деталей допускаются следы швов по разъему форм, следы от питателей, зачищенные заподлицо с поверхностью детали, следы от выталкивателей — углубления или выступы размером по 5 мм, отдельные чистые раковины в количестве не более трех диаметром до 1 мм и глубиной до 0,5 мм на 1 дм².

На поверхности деталей из магниевых сплавов, поступающих на гальванические и химические покрытия, не допускаются поры, точечные включения, язвы, глубокие риски, вмятины, расслоения.

Сварные швы должны быть двусторонними, без зазоров, раковин и непроваров.

Детали перед нанесением покрытий гальваническим и химическим способами обрабатывают механически, затем подвергают термической обработке при 270—300 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением вместе с печью.

Детали, поступающие на анодно-оксидное покрытие, не должны иметь посторонних вкраплений, стружки других металлов. Нарезку резьбы и сверление отверстий следует производить после пропитки поверхности лаком.

Места, не имеющие оксидной (анодно-оксидной) пленки, перед сборкой должны быть зачищены смазками типа ЦИАТИМ-201.

Если временной промежуток между операциями механической обработки и нанесением электрохимического или химического покрытия более семи дней, то детали следует консервировать.

Поверхность полированных покрытий должна быть однородной, блестящей или зеркальной. На полированной поверхности покрытия (кроме зеркальной) допускаются единичные царапины или точки от полированных паст или инструмента в количестве не более пяти на 100 см².

На полированной поверхности покрытия не допускаются недополированные места, а также прополированные (места с покрытием, снятым до основного металла или подслоя), исключение составляют места, специально оговоренные в технической документации или предусмотренные эталоном.

На полированной поверхности покрытия допускаются незначительные следы механической обработки, штамповки, вытяжки, проката, предусмотренные стандартом на материал.

Поверхность крацованных покрытий должна быть светлой или блестящей (в специальных случаях — матовой). Допускается неоднородность блеска.

Поверхность основного металла после подготовки не должна иметь травильного шлама, остатков флюса, продуктов коррозии, заусенцев, металлической стружки, смазки и эмульсии.

3.4. ДЕКОРАТИВНОЕ ШЛИФОВАНИЕ ¹

Декоративное шлифование производится эластичными кругами, изготовленными из фибры, кожи, брезента, парусины, бязи, синтетических и других материалов, на поверхности которых сцементированы абразивные зерна.

Абразивные материалы по зернистости делятся на три группы (ГОСТ 3647—80):

		Группа зернистости
Шлифзерно	200, 160, 125, 100, 80, 63, 50, 40,	
	32, 25, 20, 16	
Шлифпорошки	12, 10, 8, 6, 5, 4, 3	
Микропорошки	M40, M28, M14, M10, M7, M5	

При декоративном шлифовании с детали снимают слой металла, толщина которого колеблется от 0,05 до 0,5 мм, а в некоторых случаях (для поковок и чугунных отливок) доходит до 1 мм. Детали с окалиной, ржавчиной или жировыми загрязнениями сначала подвергают соответствующей химической или электрохимической обработке. Детали с грубой поверхностью (чугунные

¹ Обычное шлифование стандартными шлифовальными кругами, применяемое для подготовки к покрытию деталей правильной геометрической формы (цилиндрической или плоской), не рассматриваются.

отливки, поковки) шлифуют крупнозернистым абразивом (№ 50—40). Чем грубее поверхность, тем больше смен абразивов разной зернистости требуется для ее обработки. Число переходов может составлять от четырех до семи. Для деталей с хорошей поверхностью или мягких металлов оно колеблется от одного до трех.

Декоративное шлифование осуществляют таким образом, чтобы риски от предыдущих переходов легко устранялись последующими. Это обеспечивается правильным выбором последовательности номеров зернистости абразива. При каждом переходе риски на обрабатываемой поверхности детали должны располагаться под углом 30, 45, 60 или 90° к рискам, образовавшимся при предыдущем переходе. Последний переход нужно выполнять так, чтобы риски шли вдоль поверхности детали. Таким образом, если шлифование вести с нечетным числом переходов, то направление рисков от первого перехода должно быть продольным, от второго — под одним из указанных углов, от третьего — продольным и т. д. Если же деталь шлифуют с четным числом переходов, то, наоборот, первый переход должен быть под углом, второй — продольным и т. д.

Детали со сложным профилем, препятствующим применению переходов под углом 30, 45, 60 или 90° шлифуют в одном направлении. Детали крупных габаритов, чтобы избежать ожога рук, следует шлифовать частями ($\frac{3}{8}$ или $\frac{4}{5}$), т. е. с перерывами, достаточными для остывания нагретой поверхности. Если детали деформируются вследствие перегрева, обработку прерывают на некоторое время, достаточное для остывания деталей, закрепленных в приспособлениях. В это время рабочий шлифует другие детали.

В табл. 3.5 приведены данные о последовательности обработки поверхности деталей из различных материалов.

Исключительно важное значение имеет правильный выбор круга. Срок службы и режущие свойства эластичных кругов (матерчатых, фетровых, войлочных и др.) можно регулировать лишь в ограниченной степени. Структуру таких кругов регулируют изменением зернистости абразива и консистенции клея. Чем мягче обрабатываемый металл, тем эластичнее должен быть круг. Однако профилированные детали рекомендуется шлифовать мягкими кругами независимо от твердости металла, а детали, имеющие отверстия различной формы, зенковку, вырезанные места и т. п., — твердыми кругами, например фетровыми. Чем мельче абразивное зерно, тем большей может быть окружная скорость круга.

При шлифовании деталей, изготовленных из различных металлов и их сплавов, применяют следующие окружные скорости, м/с:

Чугун, сталь, никель, хром	18—30
Медь, латунь, томпак, бронза, серебро	14—18
Цинк, олово, свинец, алюминий и их сплавы	10—14

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал обрабатываемой детали	Шлифование		Матирование					Полирование пастой		
	при зернистости абразива (переходы)							крокусной	известковой	хромовой
	50—40	25—15	10—8	6—5	6—5	5—3	фибер, сизаль, перлон, капрон			
Чугун (отливки и сварные детали)	±	+	+	+	+	±	±	+	+	±
Стальные:										
кованые	—	+	+	+	+	±	±	+	+	±
штампованные	—	+	+	+	+	±	±	+	+	±
точечные (болты, шурупы и другие метизы)	—	—	±	±	+	—	±	±	+	±
Коррозионностойкая сталь	—	—	±	+	+	+	±	±	±	+
Латунь и цинковый сплав:										
сложной конфигурации	—	—	—	±	+	±	+	+	+	±
простой конфигурации	—	—	—	±	+	±	—	+	+	±
Алюминий и его сплавы	—	±	±	+	+	±	±	±	±	+
Фибра и пластмассы	—	—	—	+	±	±	+	+	±	±

Примечания. 1. Последовательность операций и количество переходов могут отличаться от табличных в зависимости от конкретных условий обработки.

2. Условные обозначения: «+» — применяется; «—» — не применяется; «±» — применяется в отдельных случаях (по мере надобности).

После шлифования детали обрабатывают кругами с мелкозернистым абразивом, смазанным специальными пастами. Этот процесс обработки называется *матированием* (иногда этот процесс называют «салкой»).

Детали сложной конфигурации рекомендуется подвергать обработке специальными дисковыми щетками-кругами, изготовленными из морской травы (фибер, сизаль и др.) или полимерных материалов (перлон, нейлон, капрон и др.).

От качества матирования зависят скорость последующего полирования, потеря толщины покрытий и качество декоративной отделки. При матировании используют пасты, в которые, помимо других компонентов, входят мелкозернистые абразивы — естественные (наждак, корунд) или искусственные (электрокорунд и др.). Хорошие результаты дают пасты, содержащие в качестве абразива маршалит. Для матирования применяют также безабразивные (жировые) пасты, изготовленные, например, из солидола марки «Т».

3.5. ДЕКОРАТИВНОЕ ПОЛИРОВАНИЕ

Декоративное полирование выполняют эластичными кругами различной конструкции, изготовленными из бязи, байки, фланели, шелка, кожи, фетра, войлока, синтетических материалов.

Как и при декоративном шлифовании, направления полирования необходимо чередовать, т. е. сначала полировать наклонно (под углом 30, 45 или 60°) вправо и влево, а затем продольно. Детали, имеющие сложную форму тел вращения и сложный профиль, полируют главным образом наклонно — вправо и влево. По окончании этой операции деталь подвергают легкому дополнительному полированию в продольном направлении (сначала с одного конца, затем с другого), так что направление окончательного полирования почти всегда совпадает с направлением рисков окончательного шлифования (матирования).

При полировании различных металлов и их сплавов, пластмасс применяют следующие окружные скорости, м/с:

Чугун, сталь, никель, хром	30—35
Медь, латунь, томпак, бронза, серебро	22—30
Цинк, олово, свинец, алюминий и его сплавы	18—25
Пластмассы	12—15

Повышение окружной скорости полировального круга равносильно увеличению его твердости. Такой круг хорошо режет, но не тянет полируемую поверхность. Под понятием «режет» в данном случае разумеется значительный съем металла, производимый кругом, под понятием «тянет» — перемещение мельчайших выступов металла в углубления поверхности.

Практически установлено, что у деталей, подвергнутых защитно-декоративному хромированию, общая потеря толщины покрытий при полировании может достигать 10—20 % в зависимости от профиля деталей и качества осадка покрытий.

Износ кругов находится в прямой зависимости от профиля и твердости полируемого металла. Обработка деталей, имеющих острые края, ребра или отверстия, всегда связана с повышенным расходом кругов, абразивов и паст.

Детали из серебра, золота и других благородных металлов и их сплавов, а также детали, покрытые этими металлами, как правило, полируют вручную полировальниками, изготовленными из стали и из «крававика» (природный минерал — оксид железа). Первыми производят предварительную полировку, а вторыми — полирование до зеркального блеска.

При полировании деталей из золота и платины пользуются полировальниками, изготовленными только из крававика. При этом достигается высокий класс декоративной отделки при минимальных потерях золота и платины.

Гальванические покрытия серебра полируют также эластичными кругами, изготовленными из байки, фланели, шелка. Полирование ведут ступенчато на стайке со скоростью вращения

900—1400 об/мин. Например, можно производить предварительное полирование байковым кругом, слегка смоченным керосином, благодаря чему достигается лучшее «растягивание» серебра. Далее полирование выполняют другим кругом, изготовленным из байки или иных материалов, смазанных крокусной, кизельгуровой или другой пастой для получения зеркального блеска. В особых случаях золото и золотые покрытия полируют специальными кругами, изготовленными из мягких материалов с применением специально приготовленных паст.

Заусенцы и другие поверхностные дефекты снимают стандартными шлифовальными кругами, дисковыми щетками или абразивными лентами и шкуркой. Эта операция может также осуществляться в механизированных установках, например в галтовочных барабанах, вибрационных контейнерах, а также методами электролитического полирования, ультразвуковой обработкой и др.

3.6. КРАЦЕВАНИЕ

Крацевание — процесс обработки поверхности деталей, применяемый для очистки стальных изделий от остатков окалина после травления, травильного шлама, ржавчины, а также для снятия заусенцев. Этот процесс осуществляют с помощью стальных дисковых щеток. Крацевание латунных, медных и серебряных деталей, а также гальванических покрытий, как правило, производят медными, латунными или мельхиоровыми щетками, периодически смачиваемыми в специальных растворах (например, в мыльном растворе).

Крацевание способствует равномерному распределению гальванических осадков и улучшает их физические свойства. Этот процесс применяют также для улучшения качества покрытий большой толщины. Крацевание может служить промежуточной операцией при наращивании покрытий больших толщин из цветных (медь, олово, и др.) и благородных (серебро, золото) металлов.

Для чистовой обработки рекомендуются щетки, изготовленные из проволоки диаметром 0,05—0,1 мм; для грубой обработки (снятия окалина, заусенцев, облоя и т. п.) — щетки из проволоки диаметром 0,3—0,6 мм.

При определенных условиях в результате обработки щетками можно достигнуть высокодекоративной отделки поверхности ($R_z = 0,8—0,2$ мкм). Это зависит от исходного материала, размера и диаметра проволоки, давления, продолжительности обработки и смазочно-охлаждающей жидкости.

В табл. 3.6 приведены характеристики дисковых щеток.

Крацевание — эффективный способ предупреждения выпуска недоброкачественной продукции. Если гальваническое покрытие либо имеет невидимые пузыри, либо непрочное сцеплено с основным металлом или промежуточным подслоем, то под действием

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСКОВЫХ ЩЕТОК

Обрабатываемый металл	Проволока	
	материал	диаметр, мм
Чугун, сталь, бронза	Сталь	0,05—0,4
Никель, медные гальванопокрытия	Нейзильбер	0,15—0,25
Цинковые, оловянные, медные и латунные гальванопокрытия	Латунь, медь	0,15—0,2
Серебро и серебряные гальванопокрытия	Латунь, нейзильбер	0,10—0,15
Золото и золотые гальванопокрытия	Латунь	0,07—0,1

проволочной щетки происходит отслаивание такого покрытия. Скрытый дефект таким образом сразу выявляется.

Производительность и качество крацевания зависит от правильного выбора щеток и режима обработки. Ниже приводятся данные о соотношении между диаметром кругов (d) из стальной проволоки и частотой вращения (n) круга:

d , мм	125—150	180—200	250	300	400
n , мин ⁻¹	2500—2800	2100—2400	1800—2100	1500—1800	1200—1500

В зависимости от формы крацуемой детали частоты вращения могут иметь другие значения. Детали простой формы обрабатывают при повышенных скоростях, а сложных — при меньших. Для деталей сложной формы рекомендуется применять более мягкую щетку.

При крацевании в начальный период обработки происходит интенсивное сглаживание шероховатости поверхности. Далее обработка ведет к полному удалению следов от предшествующей обработки и к образованию «бархатистой» поверхности. В дальнейшем образуется характерная волнистая поверхность с новой ориентацией — перпендикулярно к направлению скольжения рабочей поверхности щетки. При этом температура контактной поверхности может достигать значительной величины. Так, при обработке деталей из сталей X12 и X15 щеткой, изготовленной из стальной углеродистой проволоки, со скоростью 24 м/с без охлаждения в зоне контакта температура достигала 1000—1200 °С. Ввод смазочно-охлаждающей жидкости в зону контакта снижает трение и температуру и способствует улучшению качества крацуемой поверхности.

Микроструктурный анализ и измерение микротвердости обрабатываемых поверхностей показали, что в процессе крацевания слои металла, непосредственно примыкающие к поверхности, имеют высокие твердость и степень пластической деформации; слои, лежащие ниже, обладают пониженной твердостью и имеют

структуру перлита, постепенно переходящую в мартенситную исходную структуру.

Максимальные значения микротвердости поверхностного слоя у различных металлов в несколько раз превышают твердость, достигнутую при упрочнении другими методами обработки пластическим деформированием. Так, твердость стальной поверхности возрастает в 2,5—3 раза, медной поверхности — в 1,5—3 раза и алюминиевой — в 4,5—6,3 раза.

Окружная скорость щеток находится в пределах от 10 до 60 м/с. При обработке металлов мягкими щетками с неметаллическим ворсом окружная скорость вращения щеток в пределах 30—40 м/с; при обработке металлов тонкими проволочными щетками с металлическим ворсом 20—35 м/с; при очистке поверхности от окалины, ржавчины и другие дефектов широкими проволочными щетками с диаметром ворса более 0,4 мм — 15—25 м/с; удаление заусенцев и скругление острых кромок — 50—60 м/с; зачистка сварных швов, литья и т. п. с применением тонких дисковых щеток с ворсом, сплетенным в жгут, — 30—45 м/с.

При работе с вращающимися щетками применяют те же смазочно-охлаждающие жидкости, что и при обработке на кругах.

Крацевание обычно выполняют на станках или с помощью ручного пневматического или электрического инструмента. Этот процесс повышает износостойкость, усталостную прочность и защитные свойства изделий.

3.7. ОБРАБОТКА АБРАЗИВНЫМИ ЛЕНТАМИ

Шлифование абразивными лентами производят либо при свободном натяжении лент, либо при поджиме их к месту обработки неподвижной или роликовой опорой. Наиболее распространено использование в качестве опорных (контактных) роликов, покрытых резиной, полиуретаном или неопреном.

Ленточное шлифование — один из эффективных методов обработки поверхности. Применяют его для различных целей: при плоском шлифовании, черновой, чистовой и отделочной обработке, при зачистке поковок, литых и кованных деталей, труб и листового металла. Этот метод используют взамен ручных методов опиловки, зачистки кромок и др. при отделке деталей сложной конфигурации.

3.8. ОБРАБОТКА ГАЛТОВАНИЕМ

Обработка галтованием производится в барабанах различной конструкции и размеров. Применяется главным образом для обработки мелких деталей, которые трудно и нецелесообразно обрабатывать на обычных шлифовально-полировальных станках.

В процессе обработки (галтования) загруженные в вращающийся барабан детали, перемещаясь, взаимно трутся своими по-

верхностями, в результате чего удаляется окалина, ржавчина, заусенцы и другие поверхностные дефекты [3.1].

Различают сухое и мокрое (с применением различных растворов) галтование. Сухой способ галтования может быть безабразивным и абразивным (когда в барабан вместе с деталями загружают абразивные материалы и, если необходимо, наполнители, выполняющие роль амортизаторов-полировальников).

Галтовочные барабаны заполняют на $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ объема. Детали предварительно очищают от жировых загрязнений (химическим или электрохимическим методом).

Галтованием снимают заусенцы, притупляют острые кромки, снимают облой, удаляют окалину и ржавчину, а также выполняют операции декоративного шлифования и полирования.

В герметических барабанах обрабатывают литые, кованные, штампованные, точеные и другие детали. Лучшие результаты достигаются при обработке деталей с криволинейной поверхностью, без глубоких выемок, но с равномерным распределением массы. Детали с острыми углами и краями с неравномерным распределением массы (например, маховички) обрабатывать сложно. Особенно затруднена обработка деталей с глухими отверстиями малого диаметра и деталей с узкими пазами. При обработке детали не должны сцепляться друг с другом или скользить.

Детали, имеющие наружную резьбу или точные размеры, а также крупногабаритные детали, требуют специальных условий галтования.

Детали малых размеров, а также небольшие тонкостенные детали обрабатывают в барабанах колокольного типа.

При шлифовании в барабанах снимается слой металла толщиной 0,1 мм, а в некоторых случаях более толстый. Толщина снимаемого слоя при полировании равна примерно высоте шероховатости обрабатываемой поверхности. Поверхность детали при этом становится блестящей, близкой к зеркальной.

При шлифовании в барабанах широко применяют бой шлифовальных кругов, специальные абразивные материалы треугольной формы с округленными вершинами четырех размеров — от 25 до 8 мм. Для повышения режущих свойств в барабан добавляют абразивное зерно корунда или карбида кремния № 12—5. В качестве абразивных материалов используют также бой гранита, базальта, фарфора и др.

Отношение объемов обрабатываемых деталей и абразивов должно быть в пределах 1 : 5 ÷ 1 : 8 при шлифовании и 1 : 2 ÷ ÷ 1 : 3 при полировании.

При выполнении операций полирования применяют следующие неабразивные материалы: металлические — шарики и цилиндрики; неметаллические — фарфоровые шарики, обрезки кожи, фетра, войлока, резины, кукурузные початки, древесные опилки и др. Лучше использовать опилки, не содержащие смолистых веществ. Отношение объема шариков к объему деталей должно быть в пре-

делах 2 : 1 ÷ 1 : 1. Для обработки полых и профилированных деталей требуется повышенное количество шариков, причем для кованных и литых меньше, чем для штампованных из листа. Барабан загружают в среднем на $\frac{1}{2}$ — $\frac{4}{5}$ объема. Целесообразно загружать в барабан шарики различных размеров, особенно при обработке деталей сложного профиля.

При обработке деталей из мягких металлов лучше загружать мелкие шарики.

Шарики следует хранить в слабощелочном растворе.

В табл. 3.7 указаны абразивные материалы и наполнители, применяемые для галтования, а в табл. 3.8 — растворы для шлифования и полирования (галтования).

ТАБЛИЦА 3.7

**АБРАЗИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАПОЛНИТЕЛИ,
ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ГАЛТОВАНИЯ**

Обрабатываемые материалы	Шлифование	Полирование
Углеродистые и коррозионностойкие стали	Куски абразивных кругов Э80—16 СТ1—СТ2К	Фарфор обкатанный размером 5—40 мм
	Куски абразивных электрокорундовых кругов размером 10—13 мм	Микропорошки ЭМ40—М20
	Шлифовальные порошки 350—12 Крупный кварцевый песок Чугунная дробь диаметром 5—15 мм	Венская известь, стальная дробь, закаленная полированная Кожа мягкая (шевро, хром) Древесные опилки
Медь и ее сплавы, алюминиевые, магниевые, цинковые и цинково-алюминиевые сплавы	Куски гранита размером 10—30 мм	Фарфор обкатанный (или фарфоровые шарики) размером 5—20 мм
	Шлифовальные порошки 332—80	Кожа, древесные опилки (не содержащие смолистых веществ)
	Куски мрамора размером 5—20 мм	Венская известь
	Куски фарфора размером 5—20 мм	Стальная дробь закаленная полированная

Для чернового шлифования используют главным образом бой абразивных кругов электрокорундовых (Э24К — Э100К СТ1 — СТ2). Для чистового шлифования используют бой абразивных кругов электрокорундовых Э230К ВТ1—ВТ2, карборундокремниевых Кч230 ВТ1—ВТ2), шлифовальные порошки № 3—4, микропорошки М-25—М-12 (Э60—Э100) и др.

Продолжительность обработки различных деталей колеблется в пределах от 2—4 ч до нескольких дней. Например, стальные

**РАСТВОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ШЛИФОВАНИЯ
И ПОЛИРОВАНИЯ (ГАЛТОВАНИЯ)**

Обрабатываемые материалы	Шлифование	Полирование
Углеродистые стали	Водный раствор 0,8 % тринатрийфосфата и 0,2 % нитрата натрия Водный раствор 1,2 % карбоната натрия и 0,5 % канифоли	Водный раствор 0,8 % жидкого стекла и 0,3 % тринатрийфосфата Водный раствор 0,2 % нитрита натрия, 0,2 % карбоната натрия и 0,2 % извести 1—2 %-ный мыльный раствор
Коррозионно-стойкие стали	Водный раствор 2—3 % едкого натра Водный раствор 1 % карбоната натрия, 0,25 % нитрата натрия и 0,2 % гашеной извести Водный раствор 0,8 % тринатрийфосфата и 0,2 % нитрата натрия Водный раствор 2—3 % едкого натра	Водный раствор 1 % карбоната натрия, 0,25 % нитрита натрия и 0,2 % извести 1—2 %-ная мыльная эмульсия То же
Медь и ее сплавы	Водный раствор 0,5—1 % карбоната натрия	Водный раствор 1 % хромового ангидрида и 0,5 % хлорида натрия 1—2 %-ная мыльная эмульсия
Алюминиевые, магниевые, цинковые и цинково-алюминиевые сплавы	Водный раствор 0,8 % тринатрийфосфата Вода Водный раствор 0,8 % тринатрийфосфата	Водный раствор 1 % хромового ангидрида, 0,5 % серной кислоты, 1—2 %-ная мыльная эмульсия

П р и м е ч а н и е. При обработке деталей «насыпью» можно получить шлифованием шероховатость поверхности $R_z = 1,6 \pm 0,8$ мкм, а полированием $R_z = 0,4 \pm 0,2$ мкм.

детали небольших габаритов, штампованные из листа, достаточно обрабатывать в течение 2—8 ч, а стальные детали, изготовленные горячей штамповкой, — до 48 ч. Длительность обработки деталей из ковкого чугуна 30—40 ч, из серого чугуна 0,5—2 ч. Длительность обработки отливок из латуни и бронзы 10—15 ч, деталей из алюминиевых сплавов 0,5—6 ч, деталей из цинкового сплава 0,2—0,3 ч.

При обработке деталей в герметических барабанах оптимальной окружной скоростью считается 0,5—0,6 м/с. Уменьшение скорости снижает съем металла, увеличение же скорости ухудшает качество обработки.

3.9. ОБРАБОТКА В ПЕРФОРИРОВАННЫХ БАРАБАНАХ И КОЛОКОЛАХ

(подводное шлифование и полирование)

Обработка в перфорированных барабанах (колоколах) отличается от обработки в герметичных барабанах тем, что детали, абразивные материалы и наполнители, загруженные в перфорированный барабан (колокол), погружают в ванну с нейтральным раствором и они, вращаясь в нем, шлифуются или полируются [3.1].

Детали, находящиеся в перфорированном барабане (колоколе), погруженном в раствор, амортизируются раствором и испытывают меньшие удары. Кроме того, раствор, находящийся в сравнительно большом объеме ванны, более активен, стабильность его состава выше, чем в герметичных барабанах. Обработке в этих барабанах обычно сопутствуют большие шумы, и для их снижения предусматривают специальные гидроглушители. В случае работы перфорированных барабанов (колоколов) в погруженном состоянии (так называемого подводного шлифования или полирования) раствор глушит шумы, и процесс осуществляется бесшумно. Раствор ослабляет шлифующее действие абразивов, блеск обрабатываемой поверхности деталей повышается за счет полирующего раствора. При подводном шлифовании (исходная шероховатость $R_z = 10 \div 6,3$ мкм) шероховатость достигает $R_z = 6,3 \div 3,2$ мкм, может быть и меньше; при подводном полировании (исходная шероховатость $R_z = 6,3 \div 3,2$ мкм) шероховатость снижается до $R_z = 1,6 \div 0,8$ мкм и менее, и поверхность становится светлой и блестящей.

Уровень раствора в ванне устанавливают на 25—30 мм выше уровня загруженного барабана (колокола).

Окружная скорость в перфорированных барабанах (колоколах) выше, чем в герметических, и может достигать 0,9—1,0 м/с. Барабаны загружают на 50—80 % объема. Примерные объемные соотношения компонентов: на один объем деталей загружается 2—5 объемов абразива и 2—8 объемов наполнителя.

В табл. 3.9 приведены основные технологические параметры обработки деталей различными методами галтования.

3.10. ОБРАБОТКА ВИБРАЦИОННАЯ

(виброгалтование)

Сущность вибрационного метода обработки состоит в том, что деталям и абразивной среде, загруженным в контейнер вибрационной установки, сообщают колебательные движения, имеющие различную частоту (1500—2000 колебаний/мин) и амплитуду (1,5—4 мм); в результате детали подвергаются вибрации, обеспечивающей интенсивное их перемещение в абразивной среде со сложными траекториями вокруг горизонтальной и вертикальной

ТАБЛИЦА 3.9
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАБОТКИ ДЕТАЛЕЙ ГАЛТОВАНИЕМ (ПО ДАННЫМ ВНИТИПРИБОР)

Метод галтования	Металл, подвер- гаемый обработке	Шероховатость, мкм		Абразивный материал	Состав растора		Режим обработки	
		до обра- ботки	после обра- ботки		компо- ненты	концен- трация, г/л	частота вращения, об/мин	продолжи- тельность, мин
Сухое галтование (шлифование) Сухое галтование (полирование) *	Сталь	40—20	10—6,3	Шлифпорошок № 3 или № 4	—	—	20—60	10—24
	Гальванически осажденный ни- кель	0,8—0,4	0,4—0,2	Оксид хрома	—	—	30	2—12
Подводное галто- вание (шлифова- ние)	Сталь	40—6,3	6,3—3,2	Бой электрокорун- довых кругов Т-ВТК (Э6—Э10) размером 5—30 мм	Мыло хозяй- ствен- ное 72 %	2—5	30	2—12
	Сталь	6,3—3,2	1,6—0,8	Бой фарфора разме- ром 5—20 мм Стальные шарики $d = 4 \div 10$ мм Кукурузные почат- ки То же	То же , То же	2—5	30	2—12
Подводное галто- вание (шлифова- ние) с одновре- менным обезжи- рением	Алюминий и его сплавы, цинко- вый сплав	6,3—3,2	1,6—0,8	То же	Три- натрий- фосфат	20—30	30	2—12
	Алюминий и его сплавы	40—6,3	6,3—3,2	Шлифпорошок элек- тродундовый	Известь гашеная	500—600	30	2—12
Вибрационное галтование (шли- фование) **	Сталь, цветные металлы и их сплавы	40—6,3	10—6,3	Шлифпорошок № 3 или № 4	—	—	1400—1700 колеба- ний/мин	5—6 (сталь) 2—3 (цвет- ные ме- таллы)

* Наполнитель обрезки кожи. ** Амплитуда колебаний 7—15 мм.

осей установки. В результате происходит интенсивный сьем металла, шлифование и полирование [3, 6; 3, 7].

Вибрационный метод обработки применяют для притупления острых кромок, удаления заусенцев, облоя, очистки литых и штампованных деталей, подготовки поверхности перед нанесением покрытий, для шлифования и полирования, снятия и выравнивания напряжений в поверхностных слоях, упрочнения и нанесения пленок на поверхности деталей машин и приборов.

Вибрационной обработке подвергают детали и изделия из различных материалов: сталей разных марок, чугуна, цветных металлов и их сплавов, термореактивных пластмасс и др.

В отличие от установок обычного галтования в вибрационных установках движение контейнеров не вращательное, а колебательное. Вибрационную обработку производят сухим методом и с применением растворов.

Коэффициент использования рабочего объема барабана (контейнера) у вибрационных установок больше, чем у вращающихся, так как их можно загрузить почти полностью деталями и абразивной средой; производительность при этом возрастает в 10 и более раз.

Вибрационные барабаны (контейнеры) дают возможность визуально контролировать ход обработки деталей. Установки, работающие по этому принципу, могут быть встроены в механизированные и автоматические линии. Метод позволяет одновременно обрабатывать наружные и внутренние поверхности деталей, регулировать и контролировать процесс, т. е. управлять им.

Находясь в абразивной среде во взвешенном состоянии, детали не повреждаются. Виброгалтованием можно получить высокий класс декоративной отделки ($R_z = 0,8 \div 0,4$ мкм) на деталях сложного профиля, деталях с криволинейными поверхностями, пружинах, деталях с внутренними полостями, а также тонкостенных и хрупких, мелих и легко деформирующихся и др.

На процесс обработки вибрационным методом влияют режим обработки (частота и амплитуда колебаний); характеристика, состав и свойства рабочей среды; объемное соотношение рабочей среды и деталей; конструктивные особенности обрабатываемых деталей.

Абразивные материалы имеют форму прямых трехгранных и ромбических призм, цилиндриков, металлические — штамповочных звездочек, шариков и цилиндриков. Наполнители можно готовить из других материалов различной формы.

При выборе размера гранул наполнителя следует руководствоваться следующими данными:

- 1) размер гранул должен быть больше диаметра отверстия обрабатываемой детали или меньше одной трети диаметра отверстия, если отверстие подлежит обработке;
- 2) гранулы малого размера оказывают более равномерное режущее действие, чем гранулы большого размера;

3) при обработке пустотелых деталей с тонкими стенками выбирают гранулы малого размера (во избежание деформации деталей).

Абразивные наполнители, применяемые при шлифовании, необходимо периодически сепарировать в целях сохранения granulации.

Виброгалтование можно осуществлять с применением растворов (нейтральных, кислых, щелочных — в зависимости от природы металла, исходной поверхности и необходимого качества обработки).

В процессе обработки деталей рабочая камера (контейнер) заполняется на 70—80 % объема. Рабочие растворы используют многократно. Это обеспечивается наличием перекачивающих насосных и фильтрующих устройств.

Объемное соотношение рабочей среды и обрабатываемых деталей в зависимости от вида работ, конфигурации и жесткости обрабатываемых деталей, требований к качеству обработки может колебаться в широких пределах — от 1 : 2 до 5 : 1.

Для обеспечения высокого качества обрабатываемой поверхности, а также, если детали имеют сложную конфигурацию или малую жесткость, соотношение объемов в рабочей камере между рабочей средой и деталями может быть увеличено до 10 : 1.

Виброгалтование в зависимости от размеров и массы обрабатываемых деталей и их жесткости производят двумя способами: со свободной загрузкой (насыпью) деталей массой до 3—5 кг или с установкой (закреплением) деталей в рабочей камере с помощью приспособлений, кассет или установкой корпусных деталей больших размеров на вибрирующей платформе.

Детали незначительной массы обрабатывают при большой амплитуде и малой частоте вибрации. С увеличением массы деталей амплитуду уменьшают, а частоту вибрации увеличивают.

Виброгалтование не рекомендуется применять для удаления большого грата (у литых деталей), заусенцев (у штампованных деталей) размером более 0,5 мм у основания и удаления глубоких рисок.

Практически за одну операцию можно улучшить качество поверхности (шероховатость) на 1—2 порядка.

Виброустановки характеризуются формой и объемом рабочей камеры, смонтированной на упругих подвесках (пружинах, пневмобаллонах) и имеющей возможность колебаться в разных направлениях.

Рабочие камеры вибрационных установок могут иметь форму прямоугольную, тороидальную, винтовую, цилиндрическую и др.

В вибрационных установках с камерой прямоугольной и тороидальной формы детали обрабатывают без направленного движения. По окончании обработки детали выгружают вместе с наполнителем на сито и разделяют.

В вибрационных установках с винтовой рабочей камерой масса загрузки имеет направленное движение вверх вдоль рабочей камеры по винтовой линии. В конце подъема через открытый проем масса загрузки опускается вниз и цикл повторяется. Если одного прохода достаточно для обработки деталей или если масса загрузки прошла требуемое число проходов, перекрывают заслонку, и масса направляется на сепарацию, при этом отработанные детали по лоткам подаются в тару, а наполнитель вновь возвращается.

Мелкие детали рекомендуется обрабатывать в вибрационных полуавтоматах с емкостью 0,5—10 л; детали средних размеров — в виброустановках с одной или двумя рабочими камерами емкостью 20—100 л каждая.

В табл. 3.10 приведены рекомендации по выбору рабочей камеры в зависимости от размера и массы обрабатываемых деталей.

ТАБЛИЦА 3.10

**РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ВИБРАЦИОННЫЕ КАМЕРЫ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ РАЗМЕРА И МАССЫ ДЕТАЛЕЙ**

Детали	Размер деталей, мм	Масса детали, кг	Емкость рабочей камеры, л
Крупные	100—300	$\geq 5,0$	200—500
Средние	30—100	$\geq 1,0$	50—200
Мелкие	10—30	$\geq 0,2$	25—50
Очень мелкие	До 10	$< 0,2$	< 12

Конструктивно вибрационные установки подразделяют [3.17, с. 92]:

по типу вибратора — на механические, инерционные, дебалансные, электроиндукционные, гидравлические, пневматические, комбинированные;

по расположению вибраторов — на установки с выносными и встроенными горизонтальными, вертикальными и поворотными вибраторами;

по числу валов и типу дебалансных механизмов — на одно-, двух-, четырех-, десятивальные и др.;

по типу подвески контейнера — на плоских и спиральных рессорных пружинах, на резиновых амортизаторах, резинокордные и пневматические;

по форме рабочей части — на установки с плоскими столами, с V-образными контейнерами, тороидальные, с цилиндрическими или спиральными контейнерами;

по степени автоматизации — неавтоматизированные, с частичной или полной автоматизацией и непрерывным циклом обработки;

по типу подачи раствора — периодического и непрерывного действия.

Основные технологические параметры вибрационного галтования и технические параметры некоторых вибрационных установок — см. табл. 3.11 и 3.12.

ТАБЛИЦА 3.11

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
ВИБРАЦИОННОГО ГАЛТОВАНИЯ

Технологическая операция	Раствор*		Абразивы	Режим обработки		
	компоненты	концентрация, г/л		частота колебаний, мин ⁻¹	амплитуда колебаний, мм	продолжительность обработки, ч
Очистки поверхности от окалины и ржавчины	Карбонат натрия	30	Э, КЗ, Кч, 16—80, СТ—ТЗ, К, Б	1500	3,0—4,0	0,5—1,0
Шлифование поверхности деталей ($R_z = 10 \div 6,3$ мкм)			Э, 16—80, СТ—ТК, Б	1500	3,0—4,0	1,0—1,5
Шлифование поверхности деталей ($R_z = 6,3 \div 3,2$ мкм)			Э, Кч, 8—4, СТ—ВТ, К, Б	2000	1,5—2,0	1,0—1,5
Полірование ($R_z = 1,6 \div 0,8$ мкм)	Полирующий раствор	—	Э, М20—М28 СТ—Т, Кч	2000	1,5—2,0	1,0—1,5
Полірование деталей до зеркального блеска			Металлические шарики $d = 9 \div 18$ мм	2000	1,5—2,0	0,5—1,0

Примечания. 1. Виброустановки НИИТМ. 2. Состав полирующего раствора выбирают в зависимости от природы металла и требований к отделке. 3. Температура раствора 18—25 °С.

В нашей стране разработаны также: виброобрабатывающий полу-автомат ПР-376 и др.; тороидальные установки А-АР-2133, А-АР-1985, А-АР-2886; ВМ-12, 25, 50, 100, 400; ВМПВ-100, 200, 400 и многие другие.

За рубежом наряду с фирмой «Rotor-finish» (Англия), виброустановки выпускают фирмы «Walter», «Oppel» (ФРГ), «Lord-Chemical» (США) и др.

Фирма «Osro Ltd» (Англия) для устранения специфического производственного шума виброустановок изготавливает акустические кожухи для финишной обработки деталей. Такие кожухи могут быть установлены на виброустановках, уже находящихся в эксплуатации, а также на вновь изготавливаемых. Шум при этом не превышает допустимые нормы безопасности (80 дБ). Кожухи выполнены из мягкой стали, футерованной резиной толщиной 25 мм.

ТАБЛИЦА 3.12

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВИБРАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Модель или тип установки	Масса обрабатываемых изделий, кг	Объем емкости контейнеров, л	Число контейнеров	Амплитуда колебаний, мм	Частота колебаний, мин	Мощность электропривода, кВт	Габариты, мм
ВУ-25	25	20	6	1,5	2000	1,7	550×550×750
ВУ-125	125	80	1	≤3	3000	4,5	1200×1200×110
ВУ-250	250	130	2	≤3	3000	7,0	1300×1200×1000
ВУ-500	500	220	2	≤3	3000	10,0	1700×1200×1600
40	≤60	40	4	0—5	900, 2000, 3000	1,0	1300×950×1300
100	≤150	100	1, 2, 4	0—5	1500, 2500	1,5	1750×1000×1500
ОМ-9312	250	110	1	1—5	1430, 1630, 2060	27,0	1300×780×1200
1544	25	25	1	1—4	1000, 1250, 1600, 2000	—	1020×650×1175
СТ9	До 175	300	1	—	—	3,7	1250×1730×1300
СТ20	До 350	600	1	—	—	7,4	1900×2400×1550
СТ40	До 750	1300	1	—	—	14,8	2800×2550×1700

3.11. ОБРАБОТКА ПЛАНЕТАРНАЯ (галтование деталей с планетарным вращением)

Метод галтования деталей в барабанах с планетарным вращением основан на эффективном использовании центробежных сил при вращении системы относительно центральной оси и дополнительном вращении барабанов вокруг своих осей. На шероховатость поверхности и производительность обработки влияет частота вращения барабана [3, 13; 3,14; 3,16].

В качестве обрабатывающей среды применяют бой шлифовальных электрокорундовых кругов марки ЭК-45, ЧТ1—ЧТ2К размером 10—16 мм и 2—3 %-ный раствор карбоната натрия. Галтуют детали из сталей 45, 20, Ст3. Соотношение между деталями и абразивом должно быть в пределах 1 : 3÷1 : 4. Жидкий наполнитель составляет 15—20 % общего объема загрузки.

Для сталей, имеющих твердость $HВ < 130$, оптимальная частота вращения барабана не превышает 160 об/мин. Продолжительность обработки деталей твердостью $HВ < 130$ при исходной шероховатости $R_z = 20÷10$ мкм и требуемой шероховатости $R_z = 3,2÷1,6$ мкм составляет 15—20 мин, а деталей большей твердости 25—30 мин (нижний предел для обработки тонкостенных деталей и деталей сложного профиля).

Для грубых зачистных операций и снятия заусенцев рекомендуется частота вращения системы, превышающая 250 об/мин.

Производительность барабанаов с планетарным вращением выше, чем других барабанов.

Успешно применяются центробежно-планетарные установки ЦПУ-1000М. Установки отличаются низким уровнем шума и отсутствием вибрации, не требуют изолированного помещения.

Установка ЦПУ-1000М имеет две модификации: модель ЦПУ-1000МА с главным приводом от асинхронного электродвигателя и постоянной частотой вращения водила и барабанов; модель ЦПУ-1000МТ с приводом от тиристорного агрегата типа АТ-100/230 и электродвигателя постоянного тока; при этом обеспечивается большой диапазон регулирования частоты вращения водила и барабанов [3.13].

3.12. ЦЕНТРОБЕЖНО-РОТАЦИОННАЯ КАСКАДНАЯ ОБРАБОТКА

Представляет собой один из новых и прогрессивных методов обработки поверхности деталей. Осуществляется на центробежно-ротационных каскадных установках. Широкие технологические возможности, простота конструкции установок, возможность механизации и автоматизации, высокая производительность (более высокая, чем при вибрационной обработке) позволяют считать эту обработку перспективным методом [3.19].

Центробежно-ротационные каскадные установки для обработки деталей в замкнутом тороидальном потоке свободного абразива представляют собой камеру, образованную подвижным дном и неподвижной частью. Установки комплектуются устройством для подачи рабочей жидкости, а также устройством для выгрузки и сепарации обрабатываемых деталей [3.19].

Разработаны и применяются различные типы установок с вращающимся дном. Их можно классифицировать по трем основным признакам: конструктивному исполнению, положению деталей и рабочих тел при обработке и применяемым интенсификаторам процесса.

3.13. АБРАЗИВНАЯ ОБРАБОТКА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

При этой обработке ферромагнитные тела подвергаются воздействию магнитного поля с силой, величина которой достаточна для тонкого абразивного воздействия [3.8—3.11].

В большинстве схем магнитно-абразивного полирования предусматривается применение в качестве режущего инструмента порошков, зерна которых обладают магнитными и абразивными свойствами.

3.14. МАГНИТНО-ГИДРОАБРАЗИВНАЯ ОБРАБОТКА

Суть магнитно-гидроабразивного метода состоит в следующем.

В статор установки с трехфазной обмоткой, аналогичный статору электродвигателей трехфазного тока, вставлен стеклянный или пластмассовый сосуд, плотно прилегающий к стенкам статора [3.1]. В сосуд загружают мелкие детали игольчатого типа и заливают шлифующую или полирующую жидкость. Электрический ток, проходя по обмотке статора, создает вращающееся магнитное поле, под влиянием которого детали приводятся в движение и собираются у стенок сосуда. В освободившееся пространство в центре сосуда опускается мешалка. Вращаясь в противоположную сторону, мешалка направляет шлифующую или полирующую жидкость навстречу деталям и обеспечивает перемешивание деталей и абразивной жидкости. В результате гидроабразивная среда активно воздействует на обрабатываемую поверхность. Этим методом обрабатывают ролики игольчатых подшипников, детали радиоэлектронной аппаратуры, приборов, часовых механизмов, а также снимают окалину со сверл и другого инструмента.

Шлифование выполняют в растворе следующего состава: корунд или карбокорунд зернистостью 40—25 500 г/л и щавелевая кислота 15—25 г/л. Продолжительность обработки 2—3,5 ч. Шероховатость поверхности обработки $R_z = 40 \div 20$ мкм, после обработки $R_z = 3,2 \div 1,6$ мкм.

Полирование шлифованных деталей производят в растворе следующего состава, г/л: хлорид натрия 40—60 и нитрит натрия 15—25. Продолжительность обработки 0,5—1 ч. Шероховатость поверхности $R_z = 0,8 \div 0,4$ мкм.

Метод магнитно-гидроабразивной обработки повышает производительность в 15—20 раз по сравнению с обычными методами.

3.15. ГИДРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Эта обработка осуществляется в специальной установке, позволяющей шлифовать и полировать детали, имеющие сложнопрофилированную поверхность (например, турбинные лопатки). Эффект достигается благодаря быстрому движению деталей в жидкости, содержащей во взвешенном состоянии абразивный порошок. Для равномерного съема металла детали во время движения поворачиваются вокруг вертикальной оси, при этом меняется угол атаки жидкости.

Этим методом обеспечивается качественное и производительное шлифование деталей сложного профиля без затрат ручного труда [3.2].

3.16. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ ОБРАБОТКА

Центробежная обработка деталей производится в свободной абразивной среде, которая под воздействием центробежной силы, возникающей во время вращения барабана, располагается по его

периферии плотным кольцом. Шлифуемые детали закрепляются на концах вращающихся шпинделей, установленных в головке центробежного барабана (станка). Поднимаясь, шпиндель прекращает вращаться, что позволяет демонтировать отшлифованную деталь и закреплять новую. Барабан приводится от электродвигателя.

Наилучшей является смесь, состоящая из трех компонентов: абразива, древесных опилок и машинного масла в соотношении 7:3:1 [3.1].

С увеличением скорости вращения барабана производительность возрастает, увеличивается также мощность, затрачиваемая на обработку деталей.

Объемное соотношение компонентов в абразивной смеси не сказывается на качестве обработанной поверхности; оно одинаково при любом соотношении опилок, зерна и масла. Зернистость абразива существенно влияет на качество поверхности. Значительное влияние на величину шероховатости оказывает скорость вращения барабана (при одной и той же зернистости, но разной скорости вращения барабана достигается различная шероховатость поверхности).

Для обеспечения высокого качества поверхности детали следует располагать вблизи периферии барабана; направление потока абразивной массы по отношению к деталям — до 45° . Получению поверхности высокого качества также способствует последовательная смена зернистости абразива, как это делается при обычной декоративной отделке.

3.17. ОБРАБОТКА ГАЛЬВАНОАБРАЗИВНАЯ

Метод основан на том, что между обрабатываемым и полирующим металлом в определенной среде (электролите) возникает электрохимический процесс, в результате чего образуются гальванопары. Такая пара, например, возникает при контакте железа с медью, где железо имеет потенциал — 0,44 В, а медь +0,34 В. Этим объясняется интенсивный съем металла в процессе одновременного механического и электрохимического воздействия на обрабатываемую поверхность.

В качестве полирующего материала применяют медные шарики диаметром 1—3 мм. Электролит — 10 %-ный раствор дигидрофосфата натрия.

Шероховатость поверхности соответствует $R_z = 1,6 \div 0,8$ мкм. При введении в раствор абразивного порошка процесс обработки поверхности деталей значительно ускоряется.

3.18. СТРУЙНО-АБРАЗИВНЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ

Сущность струйно-абразивной обработки состоит в том, что на обрабатываемую поверхность под определенным давлением струей подается воздух со взвешенными абразивными частицами (в су-

хом виде или в виде пульпы), в результате чего поверхность очищается.

С помощью указанной обработки удаляют окалину и ржавчину; снимают заусенцы; зачищают швы после сварки и пайки; удаляют загрязнения и различные включения, мешающие прочному сцеплению гальванических, химических и лакокрасочных покрытий; уменьшают шероховатость поверхности; выполняют матирование поверхности деталей, изготовленных из металла, пластмассы, стекла; получают рисунки и надписи на любых материалах (с использованием шаблонов); наносят декоративную отделку различных оттенков (атласный, ореховый, вороненый, контрастный); проводят сатинирование и т. п.

Применяют следующие струйно-абразивные методы: абразивно-жидкостный, абразивно-центробежный, абразивно-пневматический, абразивно-электрический; абразивно-гравитационный. Кроме того, используют также комбинированные струйно-абразивные методы: абразивно-пневможидкостные, абразивно-жидкостно-центробежные и др.; эти методы рассматриваются в специальной литературе [3.21].

К струйно-абразивным методам обработки относятся пескоструйный, гидropескоструйный, дробеструйный и дробеметный методы.

3.18.1. ПЕСКОСТРУЙНАЯ ОБРАБОТКА

Пескоструйной обработкой придают шероховатость поверхности, благодаря чему обеспечивается хорошее сцепление покрытий с основным металлом. Оптимальные результаты достигаются при обработке поверхности кварцевым песком, однако из-за вредного воздействия на здоровье работающих (заболевание силикозом) применение кварцевого песка строго ограничено и возможно только при специальном разрешении. Поэтому поверхность деталей обрабатывают увлажненным песком, т. е. гидropескоструйным методом или используют другие абразивные материалы.

Обработке кварцевым песком в камерах подвергают:

- 1) мелкие тонкостенные штампованные детали толщиной до 1 мм (размер зерен песка 0,5—1,2 мм, давление 0,1—0,2 МПа);
- 2) цветное литье (давление 0,2—0,3 МПа);
- 3) штампованные детали из листовой стали толщиной до 3 мм и мелкие чугунные отливки (размер зерен песка 1,5—2 мм, давление 0,3—0,5 МПа);
- 4) стальные поковки, крупные отливки и штампованные детали из листовой стали толщиной более 3 мм (размер зерен 2—2,5 мм, давление 0,4—0,6 МПа).

3.18.2. ГИДРОПЕСКОСТРУЙНАЯ ОБРАБОТКА

При этой обработке на поверхность металла воздействуют струей воды, содержащей во взвешенном состоянии зерна абразивного материала.

Гидроабразивная обработка во многом сходна с обработкой сухим песком. В обоих случаях обрабатываемая поверхность испытывает ударное действие непрерывного потока абразивных зерен.

Сила удара зерна о поверхность обрабатываемой детали прямо пропорциональна его массе и квадрату его скорости. Следовательно, для повышения эффективности действия абразивного зерна на обрабатываемую поверхность необходимо увеличить скорость его полета и, кроме того, использовать зерно возможно большей плотности. Скорость движения зерен обычно равна 30—40 м/с. При такой скорости возникает небольшое давление резания, что в сочетании с охлаждающим действием воды исключает прижог поверхности обрабатываемого металла.

Соотношение кварцевого песка и воды принимают в пределах 1 : 2—1 : 6 (по объему). Наряду с кварцевым песком применяют оксид алюминия, карбид бора, карбид кремния и другие материалы с размером частиц 0,8—1,0 мм.

В абразивную жидкость (суспензию) вводят химические реактивы, интенсифицирующие процесс съема металла, повышающие качество поверхности и предохраняющие обработанную поверхность от коррозии.

В качестве химических добавок в суспензию вводят: для черных металлов — карбонат натрия, нитрит натрия, триэтаноламин и др.; для медных сплавов — моноэтаноламин, бихромат калия и др.

Для обработки черных и некоторых цветных металлов и их сплавов может быть применена суспензия следующего состава, г/л: песок кварцевый (или электрокорундовый порошок) 380—420, нитрит натрия 18—20, карбонат натрия 4—6. Для интенсификации гидроабразивной обработки в суспензию вводят поверхностно-активные вещества в количестве не более 1 % (сульфитный щелок, мылонафт и др.).

Давление сжатого воздуха при подаче составляет 0,15—0,20 МПа при толщине металла до 1 мм; 0,50 МПа — до 3 мм; 0,6 МПа — более 3 мм.

Оптимальный угол наклона струи суспензии к обрабатываемой поверхности 30—45°.

Для достижения незначительной шероховатости с целью получения сатинированной поверхности применяют стеклянные шарики диаметром 4 мкм. Величина давления струи суспензии соответствует 0,15—0,20 МПа при продолжительности обработки 40—60 с.

С целью повышения коррозионной стойкости обработанные суспензией детали после гидроабразивной обработки пассивируют в растворах, например, в растворе, содержащем, г/л: 100—150 нитрита натрия и 8—12 карбоната натрия. Обработку ведут в двух ваннах по 1,5—2 мин в каждой при 65—75 °С. Далее детали из цветных металлов промывают в воде и сушат. Детали из черных металлов сушат, не подвергая промывке.

ТАБЛИЦА 3.13

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОПЕСКОСТРУЙНЫХ УСТАНОВОК

Параметры	Установка *		
	пневмоэжекторная с вращающимся столом	с выдавливанием абразивной смеси	с подачей абразивной смеси насосом
Рабочее давление воздуха, МПа	0,35	0,5	0,4—0,6
Расход воздуха, м³/мин . . .	1,5	0,8—1,0	0,8—1,0
Емкость резервуара для рабочей жидкости, л	100	1700	1700
Количество компонентов на одну заправку:			
песка, дм³	30	—	—
воды, л	75	—	—
Мощность электродвигателя, кВт	0,75—1,0	1,0	2,5—2,6
Габариты, м	1,5×3,75×2,2	—	2,1×2,0×2,9

* ЭНИМС (Ереванский филиал) разработал ряд струйно-абразивных установок (полуавтоматических и автоматических): ЭЗ-183, ЭЗ-164А, ЭЗ-126, ЭЗ-161, ЭЗ-104, ЭЗ-120, ЭЗ-114.

В табл. 3.13 приведены технические характеристики гидропескоструйных установок.

Широкому применению гидроабразивных установок препятствует значительный расход энергии и материалов для подачи рабочей жидкости. За 1 ч работы одного сопла установки (при очистке 12—15 м² поверхности) расходуется в среднем 450 кг песка, 150 л воды и 135 м³ воздуха.

За рубежом применяют различные типы оборудования. Фирма «ВОМА» (ФРГ), например, выпускает установки DAPEI для гидроструйной и гидропескоструйной обработки изделий больших габаритов.

3.18.3. ДРОБЕСТРУЙНАЯ ОБРАБОТКА

Дробеструйная обработка принципиально не отличается от пескоструйной обработки. Применяют ее для упрочнения поверхности деталей, снятия окалины, ржавчины и других поверхностных дефектов [3.1].

В качестве абразивных при дробеструйной обработке применяют материалы, близкие по электрическим характеристикам обрабатываемым металлам. Оптимальная величина шероховатости достигается при размере металлического песка не более 0,8 мкм.

Процесс состоит в том, что металлический песок или дробь, вылетая из сопла с определенной скоростью, ударяется об обрабатываемую деталь и вызывает пластическую деформацию ее по-

верхностного слоя. В этом слое возникают остаточные напряжения сжатия, проникающие на глубину примерно 0,15—0,4 мм, а в некоторых случаях и более.

Размер металлического песка и дроби влияет на внешний вид обрабатываемой поверхности. Чем меньше дробь, тем меньше шероховатость поверхности, тем более высокий класс декоративной отделки. При заданной скорости вылета дроби толщина сжатого напряженного слоя металла приблизительно пропорциональна диаметру дроби. Максимальная скорость чугунной дроби ограничивается ее прочностью и обычно не превышает 90 м/с. Стальная дробь может иметь скорость в 1,5—2 раза большую.

Для очистки деталей из сплавов цветных металлов (алюминиевые, магниевые и др.) применяют литую алюминиевую дробь, дробленые фруктовые косточки, дробленую пластмассу, стеклянные шарики и т. п. Оптимальный угол наклона сопла близок к 90°. Очень важное значение имеет чистота дроби. Расколовшаяся дробь малоэффективна. Дробеструйная обработка длится от нескольких секунд до нескольких минут — в зависимости от пропускной способности оборудования, скорости и диаметра дроби, размера и конфигурации детали и т. п.

Для очистки поверхности широко применяют металлический песок. Технология очистки металлическим песком аналогична обработке кварцевым песком, однако металлический песок безвреден. Расход металлического песка на 1 т деталей составляет примерно 1 кг, т. е. в 60—80 раз меньше расхода кварцевого песка. Металлический песок выпускает Электрометаллургический Оскольский комбинат им. Л. И. Брежнева.

Очистка ответственных деталей из коррозионностойкой стали производится металлическим песком, изготовленным из стали, близкой по химическому составу очищаемой детали.

Для очистки деталей из сплавов цветных металлов после отливки, термической обработки или перед нанесением покрытий применяют силуминовые опилки или литой песок из алюминиевых и магниевых сплавов размером не более 1,5—2,0 мм. Очистка литым песком производительнее, чем очистка силуминовыми опилками.

Для очистки поверхности деталей металлическим песком можно использовать пескоструйные аппараты, а также дробеструйные и дробеметные установки. Рекомендуемый угол наклона сопла 35—45 °С. Обработка металлическим песком эффективнее обработки кварцевым песком и дробью.

Применение стеклянных шариков позволяет значительно быстрее и качественнее очищать самые разнообразные детали от коррозии нагара, краски и других загрязнений. Данный способ очистки экономичен и исключает трудоемкие ручные операции при декоративной отделке ответственных деталей. Обработка поверхности стеклянными шариками не изменяет номинальных размеров изделий, не влияет на химическую структуру поверх-

ностного слоя, и потому ее можно применять как окончательную. Процесс обработки стеклянными шариками технологичен, поддается точному регулированию путем изменения давления воздуха, продолжительности обработки и размеров шариков. Для обработки используют шарики диаметром 44—590 мкм, изготовленные из натриевого стекла (в сухом виде или в смеси с водой) при давлении воздушной струи 0,7 МПа.

Существуют различные конструкции дробеструйных установок (табл. 3.14).

ТАБЛИЦА 3.14

ХАРАКТЕРИСТИКА ДРОБЕСТРУЙНЫХ УСТАНОВОК

Установка	Очищаемые изделия	Масса загружаемой дроби (песка), кг	Давление воздуха, МПа	Масса очищаемых деталей, кг	Размеры очищаемых деталей, мм	Производительность, м³/ч	Масса, кг
				не более			
Камера Г-93А	Детали	100	0,5	10	400×100	—	—
» Г-146	»	250	0,6	—	1500×2500	—	10 400
» Г-147	»	250	0,6	150	1200×1200	—	—
Передвижной АД-1, беспыльный	Листовая сталь	50	0,7	—	—	2—5	150
Ручной пистолет ПД-1	Детали с плоской поверхностью	2	0,6	—	—	1—2	2,7

ВПТИтяжмашем разработаны и внедрены бескамерные дробеструйные установки БДУ для очистки плоских поверхностей. В этих установках эжекторная головка—сопло — является сборником отработанной дроби, которая по шлангу большого диаметра возвращается в бункер.

Установка БДУ-ЭЗ имеет циклон, матерчатый фильтр для очистки дроби от пыли и масловодоотделитель для очистки сжатого воздуха. В установке применяют чугунную дробь размером 0,5—1,0 мм; образующаяся пыль отсасывается непосредственно в зоне ее образования и направляется в воздухоочистительное устройство, благодаря чему обеспечивается обеспыливание рабочего помещения.

Беспыльная дробеструйная эжекционная установка БДУ-ЭЗ предназначена для удаления с плоских и цилиндрических металлических поверхностей окалины, ржавчины, старой краски, масляных пятен и других загрязнений, а также для подготовки поверхности для сварки, металлизации, окраски и нанесения других покрытий.

Установка БДУ-ЭЗ отличается от установок БДУ-Э2 и БДУ-Э2М значительно меньшими габаритами и массой, а также более удобна для очистки поверхности в труднодоступных местах.

В качестве абразива применяют чугунную с острыми гранями дробь размером 0,5—1,0 мм. В установке предусмотрена автоматическая регенерация дроби и подача ее в дробеструйный аппарат для повторного использования. Установка может работать в любом помещении.

Техническая характеристика БДУ-ЭЗ:

Производительность, м ³ /ч	4—8
Давление сжатого воздуха, МПа	0,5—0,7
Расход сжатого воздуха, м ³ /ч	300
Количество абразива (дроби), загружаемого в аппарат, кг	30
Диаметр дробеструйного сопла, мм	5,5
Габариты установки, мм	600×690×1200
Масса, кг	95

Рациональная конструкция сопла для дробеструйных аппаратов приведена в нормали машиностроения МН-1066—60. Для изготовления сопел чаще всего используют сталь и чугун, но они обладают малой износостойкостью (2—5 ч). Более стойки сопла, изготовленные из металлокерамических сплавов ВК-2, ВК-6 и ВК-8, или минералокерамические ЦМ-332. Вставки из твердых сплавов повышают износостойкость сопел до 200—250 ч.

3.18.4. ДРОБЕМЕТНАЯ ОБРАБОТКА

Сущность дробеметной обработки состоит в том, что дробь, падая в быстровращающуюся крыльчатку под действием центробежной силы, развиваемой в быстровращающемся роторе, выбрасывается с силой на обрабатываемую поверхность деталей [3.1; 3.17].

В большинстве дробеметных установок широко применяются дробеметные аппараты (модели 392М и 393М).

По способу транспортировки (подачи) изделий дробеметное оборудование подразделяют на ленточные барабаны периодического и непрерывного действия, вращающиеся столы, стационарные камеры. Полуавтоматический дробеметный барабан мод. 323М считается универсальным для очистки поковок от окалины; вращающиеся дробеметные столы универсальны для очистки поковок от окалины.

Широко применяются также проходные и стационарные камеры.

При дробеструйной обработке следует применять дробь в пределах № 0,5—1,5 по ГОСТ 11964—81. Колотая дробь дает более эффективные результаты, чем круглая дробь.

3.19. НОВЫЕ МЕТОДЫ ДЕКОРАТИВНОЙ ОТДЕЛКИ ПОВЕРХНОСТИ

3.19.1. АЛМАЗНОЕ ТОЧЕНИЕ И ФРЕЗЕРОВАНИЕ [3.22].

В приборостроении, в частности в часовом производстве, для декоративной обработки поверхности деталей применяют алмазное точение и фрезерование.

Алмазную обработку осуществляют широколезвийными однокромочными или профильными резцами, изготовленными из монокристаллов природного алмаза. Режущие кромки алмазных резцов тщательно доводят, чтобы обеспечить получение шероховатости $R_z = 0,4 \div 0,1$ мкм.

Часовой завод (г. Петродворец) серийно выпускает алмазные резцы различного профиля с шириной режущих кромок от 0,2 до 12 мм.

Заданную фактуру (штриховую или лучевую) на поверхности изделий получают с помощью шаблона, щупа и гидروпневматической системы, связанной с резцовой головкой станка. Для однородности фактуры важное значение имеет непрерывность и глубина штрихов.

3.19.2. АЛМАЗНОЕ ВЫГЛАЖИВАНИЕ

При алмазном выглаживании деформирующим инструментом служит кристалл алмаза, укрепленный в специальной оправке [3.2]. Закрепляют алмаз чаще всего пайкой серебряным припоем, имеющим сравнительно низкую температуру плавления (600—650 °C). Давление при выглаживании с упругим контактом обычно создается с помощью тарированной пружины. При вращении обрабатываемой детали продольную подачу совершает резец. Выглаживание происходит при трении скольжения, что отличает процесс выглаживания от обкатывания. Вследствие высокой твердости алмаза выглаживание эффективно для отделочно-упрочняющей обработки деталей из различных материалов и, в частности, из закаленных сталей.

В процессе выглаживания формируется новая шероховатость, зависящая от состояния исходной поверхности, свойств обрабатываемого материала, режимов обработки и радиуса сферы инструмента. При оптимальных давлениях полностью сглаживаются исходные неровности поверхности. При обработке закаленной стали ШХ15 обкатыванием и выглаживанием инструментом, имеющим сферы 2 мм, с подачей 0,05 мм/об и скоростью 50 м/мин была достигнута шероховатость соответственно $R_a = 0,15$ мкм в случае обкатывания и $R_a = 0,08$ мкм — в случае выглаживания. Аналогичные результаты наблюдаются при обработке других материалов. У закаленных сталей получаемая после обработки шероховатость не должна превышать $R_a \leq 0,7$ —1,2 мкм. В этом случае требования к шероховатости исходной поверхности возрастают.

При алмазном выглаживании покрытия уплотняются, поверхностная твердость повышается, пористость уменьшается, шероховатость снижается и соответственно примерно на два порядка повышается класс отделки.

На шероховатость поверхности, упрочнение и пористость покрытия в данном случае большое влияние оказывают усилия

выглаживания, величина продольной подачи алмаза и исходное качество поверхности гальванопокрытия. Превышение оптимального давления приводит к отслаиванию покрытия.

Шероховатость обрабатываемой поверхности зависит также от величины продольной подачи алмазного инструмента. При изменении подачи алмаза от 0,02 до 0,09 мм за один оборот высота неровностей поверхности хрома возрастает с 0,053 до 0,15 мкм; поверхности серебра — с 0,05 до 0,115 мкм. Для обеспечения высокого качества декоративной отделки применяют алмазные наконечники с радиусом сферы алмаза $R = 2,5 \div 3,5$ мм.

Для твердых покрытий рекомендуется применять наконечники с радиусом сферы 1,0—1,5 мм, для мягких покрытий — с радиусом сферы $R = 2,5 \div 3,5$ мм.

Алмазное выглаживание повышает микротвердость хромовых, кадмиевых и других покрытий.

3.19.3. ОБКАТЫВАНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИМИ РОЛИКАМИ И ШАРИКАМИ

В качестве инструмента для обкатывания применяют ролики, рабочая поверхность которых полирована до $R_z = 0,8 \div 0,1$ мкм. Ролики изготовляют преимущественно из подшипниковой стали, имеющей после термической обработки твердость до HRC 61—65.

Уменьшение шероховатости, достигаемой при обкатывании, зависит от шероховатости исходной поверхности, размеров роликов, величины подачи, нагрузки на ролик и числа проходов. Величина нагрузки на ролик может меняться в широких пределах.

В последнее время на ряде предприятий широко применяют [3.2] обкатывание труб, гребных винтов, рефлекторов и других изделий в качестве чистовой обработки, а также для декоративной отделки поверхности перед нанесением гальванических покрытий.

3.19.4. ВИБРАЦИОННОЕ ОБКАТЫВАНИЕ

Процесс вибрационного обкатывания основан на пластическом деформировании поверхностных слоев металла шариком и алмазным наконечником, упруго вдавливаемым в обрабатываемую поверхность и совершающим сложное относительно этой поверхности движение. В результате образуется микрорельеф с системой канавок или полностью новый регулярный микрорельеф [3.12].

Метод виброобкатывания универсален. Меняя скорости и соотношение скоростей движения обрабатываемой детали и инструмента, можно создавать четыре основных вида микрорельефа: с некасающимися, касающимися, перескакивающими канавками и канавками, образующими полиый рельеф. В пределах кинематической схемы варианты рисунков практически не ограничены.

Особенностями регулярного микрорельефа, представляющего наибольший интерес и особо перспективного при решении проблемы качества и надежности машины и приборов, являются: регулярность формы, размеров и взаиморасположения неровностей, их разнородность, большие радиусы скруглений выступов и впадин, малые углы наклона образующих, большие значения отношений радиуса скругления выступов неровностей.

Регуляризация микрорельефа поверхностей и возможность независимого управления всеми параметрами режима виброобкатывания (величинами скорости вращения детали, подачи деформирующего элемента и числом осцилляций, а также их амплитудой) позволяют в больших пределах варьировать значения всех параметров регулярного микрорельефа.

Эти особенности и достоинства частично регулярных и регулярных микрорельефов расширяют возможности оптимизации микрогеометрии поверхности и заданных эксплуатационных свойств. Например, можно повысить износостойкость колец крутильных машин в 8—10 раз, роликовых подшипников в 20—25 раз и т. п.

Процесс виброобкатывания применим для обработки металлов любой поверхности, формы и габаритов. При обработке (вдавливании) деталей, изготовленных из металлов твердостью HRC 40—45, целесообразно в качестве инструмента использовать крупные шарики (ШХ15, HRC 61—63), а для виброобкатывания металлов и других материалов с большей твердостью — твердосплавные или алмазные сферические наконечники.

Когда требуется получить канавки малого размера по ширине и глубине, можно применять шарики от авторучек (материал ВК6, $d = 0,8—1$ мм).

Таким образом, на детали или изделия, полученные прессованием пластмасс, прокаткой или штамповкой, может быть перенесен любой рисунок с виброобкатанных поверхностей матриц, пуансонов, прокатных валков и других инструментов. Этот процесс можно также выполнить на оргстекле и других материалах. Виброобкатывание может дать хорошие результаты при подготовке поверхности перед нанесением покрытий, а также при последующей обработке гальванических покрытий.

Помимо цилиндрических и торцовых поверхностей, декоративному виброобкатыванию подвергают конические, сферические, продольные и другие поверхности, имеющие форму тел вращения.

Виброобкатыванием производят декоративную отделку плоских поверхностей. В этом случае также упрочняется обрабатываемая поверхность и повышается ее коррозионная стойкость.

Применяемые за рубежом способы образования регулируемого микрорельефа (протравливание через трафареты и др.) уступают вибрационному накатыванию по универсальности, управляемости, производительности, экономичности, простоте.

3.20. УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА

Ультразвуковую обработку применяют для интенсификации снятия заусенцев и улучшения качества поверхности. Обычно процесс очистки поверхности совмещают с упрочнением. Ультразвуковую обработку поверхности выполняют в гидроабразивной среде. Абразив вводят в раствор в количестве 10—15 % от массы рабочей жидкости.

При работе ультразвукового преобразователя возникают гидродинамические потоки, которые приводят абразивные частицы (шлифовальные порошки) во взвешенное состояние. Равномерное перемешивание частиц абразива в растворе обеспечивается применением механических мешалок или установок с качающимся ультразвуковым излучателем.

Эффективность ультразвуковой обработки зависит от удельной интенсивности ультразвукового преобразователя, размера и состава абразива, природы обрабатываемого металла и продолжительности обработки. Удельная интенсивность ультразвукового воздействия должна обеспечивать возникновение активной кавитации.

В результате обработки деталей в ультразвуковом поле возрастает твердость обрабатываемой поверхности деталей, одновременно снижается шероховатость поверхности на один-два порядка. В поверхностных слоях возникают остаточные напряжения.

Упрочнение поверхности изделий ультразвуком по сравнению, например, с гидроабразивной обработкой имеет следующие преимущества: ультразвуковые волны с абразивом проникают во все труднодоступные места деталей самой сложной конфигурации; «озвучивание» и абразивную обработку осуществляют в одной ванне и поэтому не требуется больших количества абразива (как при струйно-абразивной обработке). Меняя состав абразива и его зернистость, можно упрочнять различные металлы.

3.21. ШЛИФУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Шлифующие материалы подразделяются на материалы естественного и искусственного происхождения.

К естественным шлифующим материалам относятся горные породы и минералы, обладающие высокой твердостью (алмаз, корунд, наждак, гранаты, кварц, кремень, пемза и др.).

К искусственным абразивным материалам относятся карбид кремния — карборунд, электрокорунд, карбид бора, искусственная пемза, металлическая дробь, металлический песок, шарики из фарфора, стекла и др.

3.22. ПОЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ [3.1; 3.2]

Полирующие материалы также подразделяются на материалы естественного и искусственного происхождения.

Естественные полирующие материалы: крокус, диатомит, трепел, мел, венская известь, каолин, тальк, тяжелый

шпат, скорлупа грецкого ореха, косточки абрикоса, вишни и др.

Искусственные полирующие материалы [3.4; 3.5]: крокус, оксид хрома, оксид алюминия, оловянная зола и др.

3.23. ШЛИФУЮЩИЕ И ПОЛИРУЮЩИЕ ПАСТЫ [3.1; 3.15]

Пасты представляют собой смесь тонких абразивов и связующих веществ. В цехах покрытий пасты применяют при декоративном шлифовании основного металла, полировании основного металла, а также гальванических и лакокрасочных покрытий.

Пасты, как правило, изготавливают в выпарных чашах. С этой целью в чашу прежде всего загружают для расплавления жиры в количестве, соответствующем заданной рецептуре. После того как жиры достаточно нагреются, добавляют абразивы, причем всю массу непрерывно перемешивают, пока она не становится однородной по консистенции и цвету. Если, кроме жиров, в пасту вводят специальные связки, например пчелиный воск (или церезин — горный воск), то их расплавляют перед добавлением в пасту абразивов. Пасту готовят также в специальных механизированных пастоварках.

Пасты могут быть твердыми, мазеобразными и жидкими.

Твердые пасты содержат абразив и связку, придающую всей массе твердую консистенцию. Такие пасты в горячем состоянии разливают в специальные формы¹ (металлические, картонные и др.), внутреннюю поверхность которых смазывают солидолом марки Т или жидким стеклом, посыпают тальком и т. п.

Если упаковка требует герметичности, чтобы предохранить пасту от действия влаги (например, паста, изготовленная из венской извести), то внутреннюю поверхность упаковки смазывают жидким стеклом, а наружную заливают парафином толщиной 5—6 мм. Форма упаковки может быть разнообразной; прямоугольной, цилиндрической, пирамидальной и др.

Мазеобразные пасты (например, жировые) могут содержать абразив, но в большинстве случаев в них присутствуют только жировые компоненты; упаковываются также пасты в цилиндрическую тару или тубы.

Жидкие шлифовальные пасты составляют из абразивного порошка (электрокорунд № 3—4 или др.), органической основы и воды.

Жидкая паста для полирования содержит полировальный абразив и водные эмульсии. При применении таких паст снижается

¹ Пасты, не требующие специальной герметической упаковки, в горячем состоянии разливают в специальный противень и разрезают на бруски после остывания.

возможность перегрева и загорания кругов при повышенных давлениях детали на круг. На поверхность круга жидкие пасты наносят специальными пистолетами-распылителями.

В зависимости от природы металла, состояния его поверхности и вида покрытий применяют различные пасты.

Маршалитовую, электрокорундовые и другие пасты применяют для обработки (шлифования) основного металла на заключительных операциях.

Жировые пасты используют при матировании поверхности деталей.

Крокусную пасту применяют для полирования стали, меди и ее сплавов, серебра и других металлов.

Известковая паста (паста из венской извести) служит для полирования никеля, латуни, цинкового сплава, серебра и других металлов.

Хромовая паста используется главным образом для полирования хрома, коррозионностойкой стали и некоторых других труднополируемых металлов.

Состав некоторых паст:

1. Маршалитовая паста, %: маршалит 80,8, парафин 10, церезин 0,2, солидол Т9.

2. Жировая паста, %: парафин 43,4, солидол Т 43,4; петролатум окисленный 13,2.

3. Жировая паста, %: стеарин 80, жир технический 20.

4. Шлифовальная паста, %: электрокорунд нормальный № 3—4 60, парафин 30, кислота олеиновая 10.

5. Шлифовальная паста, %: шлифпорошок № 3—4 60, стеарин 30, жир технический 10.

6. Жидкая шлифовальная паста, %: электрокорунд № 3—4 35—55, органическая основа 5—13, вода 60—32.

7. Жидкая шлифовальная паста ЛС-17, %: электрокорунд 35 43, маршалит 12, кислота стеариновая 9, триэтанолламин 2, вода 34.

8. Крокусная паста, %: оксид железа 73,1, стеарин 18,5, парафин 5,4, кислота олеиновая 1, церезин 2.

9. Крокусная паста, %: оксид железа 76,7, стеарин 18,8, церезин 3, солидол Т 1,5.

10. Известковая паста, %: известь венская 71,8, стеарин 23, церезин 1,5, сало говяжье 1,5.

11. Хромовая паста, %: оксид хрома 73, стеарин 23, кислота олеиновая 4.

12. Жидкая полировальная паста, %: оксид алюминия 42, стеарин 7, церезин 1, кислота олеиновая 2, триэтанолламин 2, вода 46.

Подробно об изготовлении и применении различных шлифовальных и полировальных паст — см. специальную литературу [3.11].

3.24. ШЛИФОВАЛЬНЫЙ И ПОЛИРОВАЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ

Основные инструменты, применяемые в цехах покрытий, — эластичный шлифовальный и полировальный круги.

Шлифовальные эластичные круги изготовляют из фибры, кожи, фетра, войлока, брезента, парусины, сукна, бязи, байки, бумаги, картона, пластических материалов, рабочая поверхность которых смазана связывающим веществом (связкой), удерживающим абразивные зерна.

Все большее распространение для декоративного шлифования получают лепестковые шлифовальные круги, изготовленные из шлифовальной шкурки.

Полировальные круги изготавливают в основном из тех же материалов, которые применяют для шлифовальных кругов (бязи, байки, фланели, шелка и др.), но без цементируемого абразивного слоя. Кроме того, матерчатые секции не протрачивают так, как протрачивают шлифовальные секции. Фетровые и войлочные круги для полирования имеют ограниченное применение.

Матерчатые полировальные круги можно подразделить на три типа: дисковые (непрошитые), секционные (прошитые) и специальные.

Дисковые и специальные крацевальные щетки изготавливают из стальной, латунной и другой проволоки, а щетки для матирования — из нейлона, перлона, сизаля, фибера и других материалов. В ряде случаев щетки, например из нейлона, покрывают абразивным порошком.

Об изготовлении шлифовальных, полировальных и крацевальных кругов — см. специальную литературу [3.1; 3.2; 3.4; 3.15].

3.25. ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ ШЛИФОВАНИЯ И ПОЛИРОВАНИЯ

Для декоративного шлифования и полирования деталей применяют шлифовально-полировальные станки, барабаны, колокола, специальные механизированные приставки, механизированные и автоматизированные линии, в том числе с программным управлением.

Все эти вопросы подробно изложены в специальной литературе [3.1; 3.2; 3.3; 3.15].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 3.1. Гарбер М. И. Декоративное шлифование и полирование. М.: Машиностроение, 1964. 192 с.
- 3.2. Гарбер М. И. Механизация и автоматизация технологических процессов декоративного шлифования и полирования: Передовой научно-технический и производственный опыт. М.: ЦИТЭИН, 1961. № 61—474/28. 52 с.

- 3.3. Куликовских В. А. Исследование качества поверхности, обработанной щетками: Передовой научно-технический и производственный опыт. М.: ГОСИНТИ, 1962. № 62—258/48. 28 с.
- 3.4. Салукадзе В. С. Новый метод механической зачистки поверхности металлов от окалины и ржавчины: Передовой научно-технический и производственный опыт. М.: ЦИТЭИН, 1961. № 61—331/19. 64 с.
- 3.5. Лурье Г. Б. Шлифование абразивными лентами. М.: Высшая школа, 1980. 46 с.
- 3.6. Бабичев А. П. Вибрационная обработка деталей. М.: Машиностроение, 1974. 134 с.
- 3.7. Колесник Н. В., Терентьев Я. К. Вибрационная очистка, галтовка, шлифование и полирование деталей машин. Л.: ЛДНТП, 1963. 48 с.
- 3.8. Барон Ю. М. Технология абразивной обработки в магнитном поле. Л.: Машиностроение, 1975. 128 с.
- 3.9. Полосков Э. С., Дерябин Ю. П., Барон Ю. М. //Технология химической и нефтяной промышленности. 1970. № 11. С. 32—33.
- 3.10. Коновалов Е. Г., Шулев Г. С. Чистовая обработка деталей в магнитном поле ферромагнитными порошками. Минск: Наука и техника, 1967. 124 с.
- 3.11. Вerezуб В. Н., Герасименко Ю. В., Хохлов Б. А. //Самолетостроение и техника воздушного флота. Харьков: Харьковский государственный университет, 1967. Вып. 9. С. 125—132.
- 3.12. Шнейдер Ю. Г. Эксплуатационные свойства деталей с регулируемым микро-рельефом. Л.: Машиностроение, 1982. 248 с.
- 3.13. Подвыгин С. Б., Розенблат В. В. //Вестник машиностроения. 1980. № 4. С. 65—66.
- 3.14. Усанкин Н. Г. //Вестник машиностроения. 1980. № 9. С. 57—58.
- 3.15. Макарова Н. А., Лебедева М. А., Набокова В. Н. Металлопокрытия в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1977. 293 с.
- 3.16. Лурье Г. Б., Сикотин А. П. //Машиностроение. 1971. № 4. С. 32.
- 3.17. Козлов Ю. С., Кузнецов О. К., Тельнов А. Ф. Очистка изделий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1982. 261 с.
- 3.18. Смирнов Н. С., Простаков М. Е., Липкин Л. Н. Очистка поверхности стали. М.: Металлургия, 1979. 232 с.
- 3.19. Алферов В. И., Трулинский В. О. //Вестник машиностроения. 1980. № 9. С. 64—65.
- 3.20. Патице Д. Д. Отделочно-упрочняющая обработка поверхности пластическим деформированием. М.: Машиностроение, 1978. 65 с.
- 3.21. Спичко А. С. Струйно-абразивная обработка. М.: НИИмаш, 1958. 55 с.
- 3.22. Круглов Г. А., Тарасевич Н. Я., Филимошина Н. А. Новые методы декоративной отделки. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1974. 106 с.

4

ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Детали, поступающие на металлопокрытия, как правило, имеют на поверхности загрязнения, образующиеся в процессе изготовления в механических, литейных, кузнечных и других цехах, а также в процессе термической обработки, транспортировки, консервации и хранения. Это могут быть рабочие и консервационные

масла и смазки, шлифовальные и полировальные пасты, а также окалина, ржавчина и др. Загрязнения подлежат удалению, в противном случае не будет обеспечено прочное сцепление покрытий с основным металлом.

Жировые загрязнения бывают минерального происхождения, а также животного и растительного.

Жиры минерального происхождения (консистентные смазки и минеральные масла, полировальные пасты) не растворяются в воде. Их удаляют органическими растворителями. Пожаро-взрывоопасные растворители (бензин, ацетон, керосин и др.) исключены из применения в гальваническом производстве.

Жиры растительного и животного происхождения практически нерастворимы в воде, но растворяются в водных растворах щелочей и их солей, образуя при этом растворимые в воде мыла.

В ряде случаев, чтобы обеспечить высококачественное обезжиривание, применяют комбинированные методы удаления жировых загрязнений. Наиболее эффективно жировые и другие трудноудаляемые загрязнения удаляются ультразвуковым методом [4.13; 4.18]. Тонкие жировые пленки успешно удаляются электрохимическим методом. Водные щелочные растворы хорошо удаляют жиры животного и минерального происхождения, вступая с ними в физико-химическое взаимодействие. Минеральные жиры, хотя и не участвуют в реакции, но при определенных условиях под воздействием щелочных растворов могут образовывать водные эмульсии, которые способствуют отделению жиров от поверхности металла. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) усиливают эмульгирующее действие щелочных растворов. Повышение температуры также благоприятно влияет на обезжиривание и удаление твердых частичек.

Поверхностно-активные вещества подразделяют на три группы [4.1; 4.2]: катионные, анионные и неионогенные.

К катионным ПАВ относят соли первичных, вторичных и третичных аминов, четвертичные аммониевые основания и другие соединения (например, ОС-20). Катионные ПАВ хорошими моющими свойствами не обладают и применяются ограниченно.

Наиболее практическое значение имеют анионные ПАВ. Это — мыла карбоновых кислот, алкилсульфокислоты, алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты, в том числе сульфонол НП-1, сульфонол НП-3, ДС-РАС и др. Анионные ПАВ диссоциируют в водной среде с образованием отрицательно заряженного органического иона.

Неионогенные ПАВ (в отличие от анионных) не имеют гидрофильной солеобразующей группы и не диссоциируют в водных растворах. Они устойчивы в щелочной, кислой и нейтральных средах. К ним относятся полиэтиленгликолевый эфир (ОП-7, ОП-10, ОП-20, ОП-30), синтанол (ДС-10, ДТ-7).

Особое внимание должно быть обращено на необходимость применения биологически мягких ПАВ, т. е. безвредных для бактериальной флоры, поскольку биологически жесткие ПАВ приводят

к загрязнению естественных водоемов. К биологически жестким ПАВ относятся НП-1, ОП-7, ОП-10, контакт Петрова, альфапол 8, альфапол 9, алкилсульфонат, хлорный сульфенол.

Характеристики ПАВ, их основные свойства и свойства растворов ПАВ приведены в табл. 4.1—4.3 [4.1; 4.2].

ТАБЛИЦА 4.1

ХАРАКТЕРИСТИКА ПАВ

Группа и вид ПАВ	Технологическое название	Состояние	Содержание основного вещества	Биологическая разлагаемость
<i>Анионные</i>				
Алкилсульфаты, первичные	Натрий додецил-сульфат	Порошок	98,5	Мягкие
То же, вторичные	Прогресс	Жидкость	20—30	То же
Алкалсульфонаты	Сульфенат	Чешуйки	90	»
Сульфенаты карбоновых кислот, их эфиров и амидов	ДНС-паста	Паста	35	»
Алкиларилсульфонаты	Сульфенол НП-3	Порошок	30	»
	Сульфенол хлорный	Жидкость	45	Промежуточный
	ДС-РАС	Паста	45	Жесткий
	Контакт Петрова	Жидкость	50—55	То же
<i>Неионогенные</i>				
Оксиэтилированные алкилфенолы	ОП-4	Жидкость	99	Жесткий
	ОП-7	»	99	»
	ОП-10	»	99	»
	Смачиватель ДБ	»	99	»
	Альфапол-8	—	40	Промежуточный
Оксиэтилированные высшие жирные спирты	ОС-20	Паста	98	Мягкий
	Синтанол ДС-10	Паста	99	»
	Синтанол ДТ-7		99	»
Алканолаамиды	Синтаид-5	Паста	99	Промежуточный
	Синтаид-10		95	То же
Алкилфосфаты	Оксифос КД-6	Жидкость	98	Мягкий
	Оксифос Б			»

Добавление ПАВ в травильные растворы позволяет в ряде случаев совместить процессы обезжиривания и травления.

В тех случаях, когда на поверхности деталей, помимо жировых загрязнений, имеются металлические или другие мелкие твердые включения, может быть применен эмульсионный способ очистки, основанный на использовании смеси органического растворителя, эмульгатора и слабощелочного раствора. В такой смеси жиры эмульгируются быстрее, а механические или другие твердые ча-

ТАБЛИЦА 4.3

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПАВ

Свойства	Анионные ПАВ			Неионогенные ПАВ	
	алкил-сульфаты	алкил-сульфонаты	алкиларилсульфонаты	оксиптиллированные алкилфенолы	оксиптиллированные высшие жирные спирты
Смачивающая способность	X	ОХ	ОХ	X	ОХ
Диспергирующее действие	X	C	—	X	ОХ
Эмульгирующее действие	X	C	ОХ	ОХ	ОХ
Моющая способность	X	C	ОХ	ОХ	ОХ
Пенообразующая способность	X	ОХ	ОХ	C—X	C
Устойчивость пены	X	C	ОХ	C	X
Биологическая разлагаемость	ОХ	ОХ	C—ОХ	C—X	X

Примечание. Эффективность: C — слабая, X — хорошая; ОХ — очень хорошая.

ТАБЛИЦА 4.3

СВОЙСТВА РАСТВОРА ПАВ

Раствор	Критическая концентрация мицеллообразования *, г/л	Поверхностное натяжение **, мН/м	Пенообразование по Россу-Майслу 1,25 %-ного раствора, мм	Температура получения 1 %-ного раствора, °C
Альфapol-8	0,25	34,6	—	31—37
Синтанол ДС-10	0,74	36,3	95	80—90
Синтамид-5	1,10	29,9	104	—
Оксифос КД-6	0,98	30,8	—	—
ОП-7	1,10	36,8	205	55—65

* Динамические условия. ** В динамических условиях при ККМ.

стички удаляются быстрее, чем в органических растворителях или в щелочных растворах.

Эмульсионную обработку ведут в две стадии, последовательно в двух ваннах: в первой из них находится органический растворитель и эмульгатор, во второй — горячий раствор щелочи.

Эффективность обработки значительно повышается, если щелочные растворы или эмульсии подавать на поверхность очищаемых деталей под давлением струйным методом. Этот способ наиболее удобен при очистке крупногабаритных изделий.

Выбор способа подготовки поверхности деталей зависит от вида загрязнений, их природы, а также природы металла, состояния его поверхности, конструктивных особенностей изделий и т. п.

Эффективным методом удаления жировых и других загрязнений с поверхности деталей является электрохимическое обезжиривание. Такое обезжиривание осуществляют постоянным током, чаще всего на катоде с переключением тока на анод. В особых случаях обезжиривание осуществляют на аноде (во избежание наводороживания деталей). На катоде обезжиривают, например, детали из цинкового сплава.

Обезжиривание можно проводить также с использованием переменного тока пониженного напряжения. В этом случае наводороживания деталей не происходит.

4.2. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Органические растворители широко применяются для очистки поверхности металлов перед нанесением покрытий [4.1; 4.3—4.6; 4.12; 4.20]. Они хорошо растворяют жировые загрязнения органического и неорганического происхождения. Органические растворители имеют незначительное поверхностное натяжение (20—30 МН/м) [4.1], поэтому они хорошо смачивают обрабатываемую поверхность и легко проникают даже в труднодоступные участки поверхности.

Поверхность металлов очищают различными способами — погружением, струйной обработкой, в паровой фазе и комбинированным методом, т. е. сочетая названные способы.

Очистку можно производить при комнатной температуре и в кипящем растворителе. При повышенной температуре процесс идет интенсивнее. Значительно форсируется процесс удаления жировых и других загрязнений с очищаемой поверхности при обезжиривании погружным методом в случае применения ультразвуковых колебаний.

Струйную очистку производят при давлении 0,03—0,1 МПа. Способ этот особенно рекомендуется тогда, когда жировые загрязнения плохо растворимы и даже нерастворимы обычными методами. Однако струйным методом не достигается эффективная очистка сложнопрофилированных поверхностей.

При очистке в паровой фазе пары, конденсирующиеся на холодной поверхности очищаемой детали, остаются чистыми и не содержат загрязнений. Образующийся конденсат растворяет жировые загрязнения и, стекая, удаляет их.

Наиболее высокая эффективность очистки достигается при использовании комбинированных способов: погружной—струйный; погружной—паровая фаза; погружной—струйный—паровая фаза [4.1; 4.3; 4.4].

Известны следующие растворители:

- ароматические углеводороды (безнол, толуол, ксилол, сольвент);
- нефтяные растворители (бензин, керосин, уайт-спирит, петролейный эфир);
- кетоны (ацетон, циклогексанон);
- эфиры (этилцеллозольв, этилацетат, бутилацетат);
- спирты (метилловый спирт, циклогексанол, этиленгликоль);
- хлорированные углеводороды (метиленхлорид, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, трихлорэтилен, трихлорэтан, тетрахлорэтилен);
- фторсодержащие растворители (1,2,2-трифтортрихлорэтан—хладон 113, тетрафтордибромэтан—хладон 114 ВВ) [4.3; 4.4].

Основные свойства растворителей приведены в табл. 4.4.

Для повышения эффективности растворителей используют их смеси, а также азеотропные смеси * (табл. 4.5) [4.1].

Эффективность удаления жировых загрязнений [кг/(м²·ч)] растворителями уменьшается в следующем порядке: хладон 113 (4,45) трихлорэтилен (3,10), ксилол (2,20), тетрахлорэтилен (1,70), бензин (1,30), уайт-спирит (0,90), керосин (0,65) [4.1].

В нашей стране и за рубежом все более широкое распространение находят хлор- и фторсодержащие углеводороды и прежде всего: хладон 113, трихлорэтилен и др. [4.1—4.5].

Пожароопасность растворителей характеризуется температурой вспышки, температурой самовоспламенения паровоздушной смеси и температурными пределами воспламенения (табл. 4.6) [4.1; 4.5].

В гальваническом производстве следует применять пожаро-взрывобезопасные растворители и прежде всего хлорированные и фторированные углеводороды — трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод, трифтортрихлорэтан (хладон 113). В табл. 4.7 приводятся их основные свойства [4.5].

Хлорированные углеводороды не огнеопасны, относительно устойчивы и стабильны, менее ядовиты, но токсичны и требуют строгого соблюдения правил техники безопасности.

Эти вещества обладают высокой растворяющей способностью по отношению к маслам и смазкам растительного, животного и минерального происхождения. Химически инертны к очищаемым поверхностям, имеют незначительное поверхностное натяжение и обеспечивают хорошую смачиваемость очищаемой поверхности. Малая теплоемкость (в 3—5 раз меньше, чем у воды) и малая теплота парообразования (в 7—15 раз меньше, чем у воды) способствуют быстрому испарению и конденсации; большая плотность

* Азеотропные смеси растворителей — это смеси, нераздельно кипящие при постоянной температуре, отличающейся от температуры кипения каждого из растворителей.

ТАБЛИЦА 4.4

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Растворители	$\rho_{20}^{\circ\text{C}},$ г/см ³	Температура кипения $t_{\text{кип}},^{\circ}\text{C}$	$\alpha_{20}^{\circ\text{C}},$ МН/м
Ацетон	0,79	56,2	23,3
Бензол	0,88	80,1	28,8
Бутилацетат	0,88	126,1	25,2
Дихлорэтан	1,17	57,3	24,7
Керосин	0,79—0,83	200—310	—
Ксилол	0,86	137—141	26—30
Метиленхлорид	1,33	39,9	28,1
Спирт метиловый	0,79	64,5	22,5
Метилхлороформ	1,35	73,9	25,7
Петролейный эфир	0,65	36—70	—
Сольвент	0,86	120—160	—
Тетрахлорэтилен	1,63	121,2	32,9
Толуол	0,87	110,6	28,5
Трихлорэтан	1,35	73,9	25,7
Трихлорэтилен	1,47	87,2	29,5
Уайт-спирит	0,79	165—200	—
Хладон 113	1,58	47,6	19,0
Хладон 114В2	2,16	47,2	18,0
Циклогексанол	0,95	161,1	33,9
Четыреххлористый углерод	1,605	76,8	25,7
Этилацетат	0,90	77,1	23,7
Этиленгликоль	1,12	187,8	48,4

ТАБЛИЦА 4.5

СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Компоненты	Массовая доля, %	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Компоненты	Массовая доля, %	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$
Хладон 113	8,75	45,0	Хладон 113	86,4	
Ацетон	12,5		Ацетон	12,0	43,6
Хладон 113	52,0	37,0	Этиловый спирт	1,6	
Метиленхлорид	48,0		Вода	84,7	99,9
Хладон 113	55,0		Метилцеллозольв	15,3	
Метиленхлорид	41,7	46,6	Тетрахлорэтилен	82,8	88,5
Спирт метиловый	3,3		Вода	17,2	
Хладон 113	49,5		Хладон 113	99,0	44,5
Метиленхлорид	49,5	36,2	Вода	1,0	
Этиловый спирт	1,0		Трихлорэтилен	99,7	73,1
			Вода	6,3	

ТАБЛИЦА 4.6

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЖАРООПАСНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Растворители	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Температурный предел воспламенения, °С	Объемная доля области воспламенения, %
Ацетон	—18	465	—20÷6	2,2—13,0
Бензол	—11	534	—14÷13	1,4—7,1
Бутилацетат	29	450	13—48	2,2—14,7
Дихлорэтан	9	413	8—31	6,2—16,0
Керосин	53	216	35—75	—
Ксилол	29	590	24—50	—
Метиленхлорид	—	580	—	—
Спирт метиловый	8	436	7—39	6—34,7
Петролейный эфир	—58÷18	246	—	0,7—8,0
Сольвент	34	520	27—56	1,3—8,0
Толуол	4	490	0—30	1,3—6,7
Уайт-спирит	33—36	227	33—68	1,4—7,4
Циклогексанол	61	440	58—99	1,5—11,1
Циклогексанон	40	495	31—57	0,9—3,5
Этилацетат	2	400	1—31	3,5—16,8
Этиленгликоль	120	380	112—124	3,8—6,4
Этилцеллозольв	40—46	215	36—75	1,8—15,7

ТАБЛИЦА 4.7

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Свойства органических растворителей	Трихлорэтилен	Тетрахлорэтилен	Метиленхлорид	Четыреххлористый углерод
Молекулярная масса	131,40	165,85	84,9	153,87
Температура кипения, °С	86,7	120,7	40,2	76,5
Температура застывания, °С	—87,9	—22,3	—96,5	—24
Удельная теплоемкость (при 14—15 °С), ккал/(кг·°С)	0,241	0,215	1207	901,12
Скрытая теплота испарения, ккал/кг	57,9	50,0	314,2	215,8
Плотность пара (по воздуху)	4,53	5,72	—	—
Растворимость воды, %	0,032	0,011	1,32	0,096
Плотность d_{15}^{150}	1,47	1,63	1,34	1,62
Поверхностное натяжение, МН/м	29,5	32,9	28,1	25,7

Примечание. Температура кипения трихлорэтилена на 35 °С ниже температуры кипения тетрахлорэтилена. Малая величина скрытой теплоты испарения (около 1/3 скрытой теплоты испарения воды) способствует удешевлению регенерации трихлорэтилена. Поэтому трихлорэтилен и находит наибольшее применение. Изделия, подлежащие очистке трихлорэтиленом, должны быть предварительно высушены.

ТАБЛИЦА 4.8

**РАСТВОРИТЕЛИ И РЕЖИМЫ ОЧИСТКИ ДЕТАЛЕЙ
ОТ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Область применения	Обрабатываемый металл и покрытие	Растворитель	Температура очистки, °С
Очистка от рабочих и консервационных масел и смазки	Все металлы, кроме серебра, титана	Трихлорэтилен технический	87
То же	Все металлы, кроме титана	Тетрахлорэтилен	121
Очистка от шлифовальных и полировальных паст	Все металлы, кроме титана, серебра; все шлифованные и полированные поверхности (в том числе покрытия), кроме серебряных, медных и из медных сплавов	Трихлорэтилен стабилизированный	87
Очистка от шлифовальных и полировальных паст	Все металлы, кроме титана; все шлифованные и полированные поверхности	Тетрахлорэтилен	121

П р и м е ч а н и я: 1. Очистку деталей производят в двухвальной установке, отвечающей требованиям техники безопасности.

2. В технически обоснованных случаях допускается применение фреона 113 для всех металлов, кроме титана, а также бензина, этилхлорида по ГОСТ 9968—73 и отраслевой нормативно-технической документации.

3. Обработку погружением и в парах растворителя производят последовательно. Продолжительность погружения — не менее 0,5 мин, а выдержки в парах растворителя 0,5—5 мин.

4. Допускается обработка погружением при температуре ниже температуры кипения.

5. Не допускается обработка деталей, смоченных водой или водными растворами.

6. Для стабилизации трихлорэтилена применяют один из перечисленных стабилизаторов: триэтиламин ~0,01 г/л; монобутиламин ~0,01 г/л; уротропин ~0,01 г/л; pH водной вытяжки — не ниже 6,8.

7. Допускается обезжиривание деталей на алюминия и его сплавов, меди и ее сплавов и медных покрытий при температуре не выше 70 °С.

8. Для интенсификации процесса и обеспечения высококачественной очистки рекомендуется применять ультразвук при температуре не выше 50 °С. Вводить 1—3 г/л катионата 10.

9. В технически обоснованных случаях допускается применять хладон 113 для всех металлов, а также бензина и уайт-спирит.

паров (в 3—7 раз выше плотности воздуха) препятствует улетучиванию растворителей из открытой ванны при кипении.

Фторированные углеводороды нетоксичны, но дефицитны.

Метиленхлорид хорошо растворяет различные масла, смолы, поливинилхлорид, полистирол. Жировая связка полировальных паст (например, паст ГОИ) в метиленхлориде растворяется в 8—9 раз быстрее, чем в уайт-спирите, и в два раза быстрее, чем в бензине.

Расход хлорированных углеводородов на очистку изделий составляет примерно 12—15 кг на 1 т обезжириваемых деталей, т. е. 0,1—0,3 кг/м³ [4.3].

В табл. 4.8 приведены растворители и режимы очистки деталей от различных загрязнений.

4.3. ХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Щелочные водные растворы наиболее широко применяются в гальваническом производстве для удаления жировых загрязнений.

Известно, что любые пленки жировые, оксидные и др., создавая «барьер» на чистой поверхности металла или другого материала, препятствуют прочному сцеплению покрытий [4.25].

Не меньшее влияние на адгезию и прочность сцепления покрытий с основным металлом оказывают профиль поверхности и физическое состояние кристаллов в поверхностных слоях. Если кристаллы поверхностного слоя очень деформированы, их следует удалить, в противном случае силы адгезии покрытий будут ослаблены.

Таким образом, подготовка поверхности складывается из двух этапов: создания необходимой структуры поверхности и обеспечения надлежащей ее чистоты.

Скорость омыления растительных и животных жиров незначительна и моющее действие щелочных растворов обусловлено не столько омылением жиров, сколько снижением межфазного натяжения на границе водной и масляной фаз.

Для ослабления силы сцепления масла с поверхностью металла в щелочные растворы добавляют небольшие количества поверхностно-активных веществ (ПАВ) — эмульгаторов, которые, адсорбируясь на поверхности двух фаз (масло—раствор), понижают поверхностное натяжение, облегчают отрыв масляной пленки от основного металла и образование эмульсии. Подогрев раствора при этом ускоряет процесс омыления жиров и гидролиз солей щелочи [4.1; 4.5; 4.12; 4.23].

Синтетические ПАВ в настоящее время применяются наиболее широко, так как имеют ряд преимуществ по сравнению с жировым мылом: у них меньше критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), т. е. концентрация ПАВ, при которой достигается максимум моющего действия. Поэтому удельный расход синтетических ПАВ меньше, они не образуют осадков с солями жидкости, оказывают моющее действие в кислой среде. Подсчитано, что при применении 1 т синтетических ПАВ экономится 2—2,5 т пищевого жира [4.5]. Использование ПАВ позволяет снизить стоимость растворов на 40—60 %, сократить время обезжиривания деталей в 3—5 раз и значительно повысить качество подготовки поверхности деталей перед нанесением покрытий.

Свойства щелочных соединений приведены в табл. 4.9 [4.1, с. 24].

Едкий натр выпускается промышленностью в твердом и жидком виде. Содержание NaOH в твердом продукте 92—96 %; в жидком 42—50 %. При понижении концентрации едкого натра или полном его отсутствии в растворе возрастает роль карбоната натрия.

В последние годы наметилась тенденция к сокращению или

СВОЙСТВА ЩЕЛОЧЕЙ

Щелочное соединение	Плотность, кг/м ³	Темпе- ратура плавления, °С	Показатель щелоч- ности 1 %-ного раствора	
			pH	содержание активного Na ₂ O
Натр едкий (каустик)	2130	320	13,5	0,78
Метасиликат натрия	2614	1089	12,5	0,29
Карбонат натрия	2540	851	11,4	0,58
Тринатрийфосфат	1620	73,4	12,0	0,16
Триполифосфат натрия	2500	820	9,7	—
Жидкое стекло	1400—1500	—	11,3	0,18

полному исключению едкого натра из состава обезжиривающих растворов [4.11]. Это объясняется тем, что при большой концентрации щелочи возрастает гигроскопичность моющих препаратов. При сушке на поверхности обезжиренных деталей может образовываться налет карбонатов, а такие металлы, как цинк, алюминий и их сплавы, могут подвергаться травлению.

Карбонат натрия обеспечивает щелочность раствора и омыление жиров растительного и животного происхождения, однако значительное повышение его концентрации может уменьшить эффективность фосфорнокислых солей.

Фосфаты, будучи буфером, поддерживают концентрацию водородных ионов при изменении состава раствора. Кроме того, фосфаты, особенно полифосфаты, образуют комплексы с солями кальция и магния и благодаря этому смягчают воду. При этом растворимость карбонатов и кальциевых мыл повышается. Загрязнения в растворе удерживаются в мелкодисперсной фазе, предотвращающей их повторное осаждение на поверхность деталей. Этому способствуют суспензирующее и пептизирующее действие. Многие предприятия применяют триполифосфат натрия. Его содержание в обезжиривающем растворе может быть в 2—3 раза меньше, чем ортофосфата натрия [4.32].

Фосфаты обладают высокими диспергирующими свойствами, хорошей смываемостью. Если в растворе имеется достаточное количество фосфата, то другие компоненты обезжиривающего раствора, такие как едкий натр и карбонат натрия, лучше смываются, в то время как без этого они удаляются труднее.

В табл. 4.10 показано количество триполифосфата, необходимое для умягчения воды [4.1].

Силикат натрия (метасиликат натрия, жидкое стекло) применяют обычно в виде растворимого стекла, представляющего собой порошок или водный раствор переменного состава $m\text{NaO} \cdot n\text{SiO}_2$ с различным отношением (модулем) $m : n$, составляющим от 1—2 до 1—4. pH раствора силиката натрия равен 11,8 для 1 %-ного

КОЛИЧЕСТВО ТРИПОЛИФОСФАТА,
ТРЕБУЕМОЕ ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

Жест- кость, град	Массовая доля триполи- фосфата натрия, % (при t, °C)			Жест- кость, град	Массовая доля триполи- фосфата натрия, % (при t, °C)		
	16—18	60	82		16—18	60	82
3	0,05	0,05	0,05	18	0,30	0,27	0,21
6	0,11	0,11	0,09	24	0,39	0,33	0,27
12	0,20	0,18	0,15	30	0,50	0,48	0,33

и 12,6 для 5 %-ного. Силикат натрия, будучи солью сильного основания (NaOH) и слабой кремниевой кислоты (H_2SiO_3), представляет собой мягкий щелочной компонент, который обладает ингибирующими и эмульгирующими свойствами, хорошо смывается водой, но оставляет тонкую пленку, предохраняющую поверхность некоторых металлов (алюминия, цинка) от коррозии.

В процессах очистки наличие коллоидных поликремниевых кислот (H_4SiO_4) повышает способность растворов диспергировать загрязнения.

В табл. 4.11 приведены составы растворов для химического обезжиривания и режимы обработки. При применении этих растворов необходимо иметь в виду следующее.

В случае раствора 1 допускается увеличивать продолжительность обработки. Допускается применять этот раствор для удаления не указанных в таблице жировых загрязнений.

При использовании раствора 2 допускается увеличивать продолжительность обработки и применять этот раствор взамен растворов 3, 4, 6, 8—10.

Раствор 3 допускается применять взамен растворов 4, 6, 8—10.

Раствор 4 применяют для обработки меди, алюминия и их сплавов, если окисление и подтравливание поверхности деталей разрешено. Допускается заменять тринатрийфосфат эквивалентным количеством пирофосфата натрия, увеличивать количество едкого натра до 50 г/л, тринатрийфосфата до 70 г/л, а также добавлять 3—5 г/л жидкого натриевого стекла или соответствующее количество метасиликата натрия взамен синтанол ДС-10.

Раствор 5 применяют в стационарных и вращающихся установках. Допускается заменять тринатрийфосфат эквивалентным количеством пирофосфата натрия.

В растворе 6 допускается заменять тринатрийфосфат эквивалентным количеством пирофосфата натрия. При одновременном обезжиривании и травлении жидкое натриевое стекло можно не добавлять.

Таблица 4.11

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОВЕЖИРИВАНИЯ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Обрабатываемый металл и покрытия	Назначение операции	№ раствора	Состав растворов		Режим обработки	
			компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, мин
Все металлы и сплавы, шлифованные и полированные поверхности и покрытия	Очистка деталей от шлифовальных и полировальных паст	1	Средство моющее ТМС-31 Средство моющее «Полин-ка» или «Вертолин-74»	60—80	70—80	5—10
		2		60—80	70—80	5—10
	Очистка от рабочих и консервационных масел, смазок и других жировых загрязнений	3	Средство моющее «Лабомид» или «Деталин» или «Импульс»	20—30	60—80	3—10
		4		5—15	60—80	3—20
Стали различных марок	То же	5	Натр едкий, технический марки ТР	15—35	50—70	2—5
			Тринатрийфосфат	15—35		
	»	6	Карбонат натрия, технический	3—5	40—70	3—10
			Синтанол ДС-10	20—40		
Алюминий и его сплавы	»	7	Натр едкий технический марки ТР	5—15	40—70	3—10
			Тринатрийфосфат	5—15		
	»	8	Саликат натрия растворимый	3—5	40—70	3—10
			Обезжириватель ДВ-301	8—12		
Алюминий и его сплавы	»	9	Натр едкий технический марки ТР	20—50	40—70	3—10
			Тринатрийфосфат	25—30		
Алюминий и его сплавы	»	10	Стекло натриевое жидкое	20—50	40—70	3—10
			Стекло натриевое жидкое	25—30		

Обрабатываемый металл и покрытия	Назначение операции	№ раствора	Состав растворов		Режим обработки	
			компонент	кон- центрация, г/л	темпе- ратура, °С	продол- житель- ность, мин
Алюминий и его сплавы	Очистка от рабочих и кон- сервационных масел, сма- зок и других жировых загрязнений	7	Средство моющее техниче- ское ОСА-1	10—50	70—80	7—10
Все металлы, сплавы и покрытия, кроме полиро- ванного алюминия и его сплавов	То же	8	Тринатрийфосфат Карбонат натрия техниче- ский Синтанол ДС-10	15—35 15—35 3—5	60—80	5—20
Все металлы и сплавы	Очистка деталей от сма- зочно-охлаждающих жид- костей	9	Карбонат натрия техниче- ский Синтанол ДС-10	10—15 1—3	60—80	1—5
То же		10	Препараты моющие синте- тические МЛ-51, МЛ-52	15—35	70—80	1—5
Цинковые сплавы марок ЦАМ 4-1; ЦАМ-9-1,5; ЦАМ-4		11	Тринатрийфосфат	25—50	50—60	1—2

Примечания: 1. Для интенсификации процесса очистки и высококачественного удаления жировых и других загрязнений с по-
верхности сложнопрофилированных и ответственных деталей рекомендуется отставка с применением ультразвука. В этом случае состав рас-
твора, г/л: натр едкий 7—10, карбонат натрия 15—20, тринатрийфосфат 20—30, сульфатона 3—15. Температура $55 \pm 5^\circ\text{C}$. Продолжитель-
ность обработки 1—5 мин. Частота ультразвуковых колебаний 20—40 кГц. Возможна замена сульфатона другими ПАВ.
2. Обработку проводят в ваннах (с перемешиванием раствора или движением деталей) или в моечных машинах. При образовании боль-
шого количества пены в раствор добавляют 0,1—0,3 г/л пеногасителя (эмульсин КЭ-10-21 или др.).
3. При обезжиривании деталей в ваннах и барабанах допускается снижать тем-
пературу обработки до 40°C .

Раствор 7 предназначен для обезжиривания и очистки тонколистового алюминиевого и алюминиймагниевого проката, фольги из цветных металлов и других изделий.

В растворе 8 допускается замена тринатрийфосфата эквивалентным количеством пирофосфата натрия. Допускается взамен синтанол ДС-10 добавлять 3—5 г/л жидкого натриевого стекла и соответствующее количество метасиликата натрия, а также сокращать время обработки.

В растворе 9 синтанол ДС-10 может быть заменен другими ПАВ.

Раствор 10 допускается применять взамен растворов 4 и 8 при концентрации моющего препарата 30—50 г/л. При струйной обработке его концентрация 3 г/л.

В растворе 11 допускается замена тринатрийфосфата эквивалентным количеством пирофосфата натрия. РН раствора 9,5—11. Раствор корректируют едким натром.

Предложен обезжиривающий раствор [4.23], содержащий две поверхностно-активные добавки, г/л: едкий натр 40, сульфит натрия 30, пирофосфат натрия 10, синтанол ДС-10 2,5; диспергатор НФ-3. Раствор обладает хорошей моющей способностью, маслостойкостью и позволяет заменить зарубежные обезжиривающие средства «Амбрин», ТА-8, ТА-33.

4.4. ХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ В МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ

В настоящее время синтетические моющие средства (СМС) находят все более широкое распространение [4.1; 4.5; 4.7—4.12]. Основным СМС являются ПАВ. Эффективность ПАВ возрастает в смеси со щелочными растворами.

Моющая способность растворов СМС, их эффективность намного (в 3—5 раз) выше, чем растворов едкого натра и щелочных смесей.

Состав технических моющих средств общего назначения приведен в табл. 4.12, а специального назначения — в табл. 4.13.

Растворы на основе СМС позволяют очищать детали, изготовленные из черных и цветных металлов и их сплавов, в том числе из легких металлов и их сплавов. Детали, находящиеся в течение 10—15 дней на временном хранении после очистки в СМС, не нуждаются в дополнительной антикоррозионной защите.

В зависимости от состава загрязнений и их количества рабочие концентрации СМС находятся в пределах 5—20 г/л. Оптимальная температура растворов СМС 75—85 °С. Ниже 70 °С моющая способность раствора резко падает, а пенообразование усиливается.

В табл. 4.14 показана моющая способность некоторых СМС, а в табл. 4.15 — пенообразующая способность. Введение в рас-

ТАБЛИЦА 4.12

СОСТАВ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Компоненты	Массовая доля, %							
	Лабомид		МС				Темп	
	101	203	6	8	15	16	100	101А
Карбонат натрия . .	50	50	40	38	44—42	40	26	26
Триполифосфат натрия	30	30	25	25	22	26	15	15
Метасиликат натрия	16,5	10	29	29	28	28	10	10
Синтанол ДС-10 или ДТ-7	3,5	8	6	—	—	—	1,5	1,5

Примечание: в состав Лабомид 203 входят также алкилсульфонаты (2 %), в состав МС-8 — синтаид-5 (8 %), в состав МС-15 — оксифос-В (6—8 %), в состав МС-16 — синтаид-510 (4 %), в составы Темп-100 и Темп-101А — тринатрийфосфат (20 %), оксифос КД-6 или эстефат (0,5 %) и неорганический наполнитель (белая сажа, сульфат натрия, алюмосиликат) (до 100 %); кроме того, в состав темп-101А дополнительно входят нитрит натрия (4 %) и гексаметилендиамин (0,2 %).

ТАБЛИЦА 4.13

СОСТАВ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (массовая доля, %)

Компоненты	КМ-1 (обезжиривание перед фосфати- рованием)	Омега-1 (очистка радиодеталей от жировых загрязне- ний и флюсов)	ТМС-31-1А (очистка от жировых загрязне- ний и по- лироваль- ных паст)	Аполир-К (обезжири- вание и расконсер- вация)	Фокус-79 (очистка полирован- ного стекла)
Карбонат натрия	22,5	—	—	—	—
Триполифосфат натрия	46,6	—	—	—	—
Тринатрийфосфат	20,9	—	—	—	—
Олеиновая кислота	—	—	4	—	—
Салициловая кислота	—	7	—	—	15
Моноэтаноламид	—	—	10	—	—
Синтанол ДТ-7	4,0	29	—	—	57
Трилон Б	—	—	—	0,35	—
ДНС	2,0	—	—	—	—
Синтаид 5	—	—	—	6	—
Первичные спирты C_7-C_{12}	4,0	—	—	—	—
Мыла натриевые	—	—	7	Фракции C_7-C_4	—
СЖК фракции $C_{10}-C_{16}$	—	—	—	24	—
Эстефат 383	—	—	6	—	—
Триэтаноламин	—	—	8	15	—
Спирт этиловый гидролизный	—	—	10	8	—
Циклогексанол	—	—	—	—	1,5
Отдушка	—	—	—	0,1	—
Вода	—	64	55	До 100	13

ТАБЛИЦА 4.14

МОЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Моющее средство	Концентрация, г/л	Чистота поверхности, баллы, при времени очистки ¹ , с					
		30	60	90	120	180	240
Едкий натр	15—25	2	4	—	5	6,5	7
Лабомид 101	30	2	4,5	6	8	9,5	10
Лабомид 203	30	3	7	8,5	10	10	—
МС-6	30	2	4,5	7	8	9,5	10
МС-8	30	3,5	7,5	9	10	10	—
Силирон У-64	10	—	—	—	—	8	—
У-64	20	—	—	—	—	9,5	10
У-64	30	3	5	9	9	10	10

¹ Определено на установке КИ-3127 в ГосНИТИ [4.1].

ТАБЛИЦА 4.15

ПЕНООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Моющее средство	Концентрация раствора, г/л	Пенообразование по Россу—Майлсу, мм, на 200 мл раствора при температуре, °С		Устойчивость пены, мм, при 80 °С и продолжительности, мин		
		25	80	0	1	3
КМ-1	20	220	45	—	—	—
Лабомид -101	20	140	6	—	—	—
Лабомид-203	30	300	93	83	60	54
МС-5	30	180	50	50	23	11
МС-8	30	320	300	300	200	190
Силирон У-64	20	—	13	—	—	—

творы СМС пеногасителей (ПМС-200, КЭ-10-12 и др.) снижает пенообразование, но при этом уменьшается их моющая способность [4.1].

4.5. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

В РАСТВОРЯЮЩЕ-ЭМУЛЬГИРУЮЩИХ СРЕДСТВАХ

Растворяюще-эмульгирующие средства (РЭС) применяются главным образом для очистки труднорастворимых загрязнений (например, асфальтосмолистых отложений) и в тех случаях, когда очистку производят при сравнительно невысоких температурах (20—50 °С).

РЭС находят все более широкое применение в промышленности [4.1—4.7]. Обезжиривание производят предварительно только в РЭС или в смеси РЭС с другими растворителями; далее обработанные детали погружают в воду или водный раствор СМС. Растворитель и оставшиеся загрязнения эмульгируются и переходят в раствор, обеспечивая очистку поверхности изделий.

Серийно выпускаются промышленностью средства АМ-15 и «Ритм». Применять эти средства нужно в герметизированных установках — машинах погружного типа, соблюдая специальные инструкции и правила безопасности.

Растворы РЭС в сравнении с СМС при идентичных условиях обработки в 5—15 раз эффективнее и в 3—6 раз расходуют меньше тепловой энергии.

В табл. 4.16 приведены составы РЭС-1 и РЭС-2.

ТАБЛИЦА 4.16

СОСТАВЫ РЭС И ИХ ОЧИЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Наименование	Массовая доля компонентов, %	Очищающая способность, %	Технологические особенности	
РЭС-1				
Нефос	Ксилол	91—93	54	Выдержка в препарате 30 мин при 20—30 °С, затем промывка в растворе СМС при 50—60 °С То же
	Оксифос	5		
	Ализариновое масло	2—4		
АМ-15	Ксилол	72	52	
	Ализариновое масло	26		
	ОС-20	2		
Термос	Топливо дизельное		26	Выдержка в препарате 30—60 мин при 40—60 °С, затем промывка в растворе триполифосфата натрия (5 г/л) при 40—50 °С
	ДС	48		
	Уайт-спирит	35		
	ОП-4	10		
	ОП-7	1		
	Сульфонат-паста	0,15		
	Вода	1,85		
Эмульсия	ОС-20	7—10	24	То же и промывка в растворе СМС при 50 °С
	ОП-4	10—12		
	Вода	5—7		
	Керосин тракторный	до 100		
РЭС-2				
Лабомид-312	Трихлорэтилен	60	97	Выдержка в препарате 10—15 мин при 20 °С, затем промывка в растворе СМС при 50 °С
	Трикрезол	30		
	Синтанол ДС-10	5		
	Алкилсульфонаты	5		
Ритм	Смесь кубовых остатков хлорированных углеводородов		93	Допускается разведение керосином в соотношении 1 : 1
МС-2	Сольвент	40	81	Выдержка в пределах 20—30 мин, промывка в растворе СМС при 50 °С
	Хлористый метилен	40		
	ОП-10	20		

ТАБЛИЦА 4.17

**РАСТВОРЯЮЩЕ-ЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА И ИХ
ОЧИЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Моющее средство	Очищающая способность, %, при температуре, °С		Моющее средство	Очищающая способность, %, при 20 °С
	20	50		
Керосин тракторный	28	—	Лабомид-312	97
ВАП-700Д (Англия)	45	60	Лабомид-312+вода	97
Термос	67	73	(1 : 0,25)	
АМ-15	73	—	Лабомид-312+вода (1 : 1)	73
Аплайд 8-66 (Англия)	97	—	Лабомид-312+керосин	92
Аплайд 8-66+вода (1 : 1)	74	76	(1 : 1)	
Аплайд 8-66+керосин (1 : 3)	79	93	Лабомид-312+керосин (1 : 3)	82
			Ритм	98

В табл. 4.17 приведены данные очищающей способности растворяюще-эмульгирующих средств. Сравнительные испытания проведены при очистке элементов фильтров грубой очистки масла двигателей ЗИЛ-130 в течение 10 мин. Выдержка в растворителе, промывка 10-кратным окунанием в воду при 50 °С.

4.6. ЭМУЛЬСИОННОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Эмульсионные композиции — это двухфазные смеси, состоящие из водной и неводной фаз, полученные диспергированием органических растворителей в воде. Они объединяют в себе достоинства растворителей и водных моющих растворов [4.1; 4.6; 4.9; 4.12]. Эмульсионное обезжиривание обеспечивает одновременное обезжиривание и эмульгирование загрязнений, что способствует быстрой и высококачественной очистке поверхности деталей от загрязнений.

Наличие ПАВ в растворителе и в воде ускоряет смачивание поверхности деталей и перевод загрязнений в раствор. В качестве растворителей применяют хлорированные (трихлорэтилен, хлористый метилен и др.) и алифатические углеводороды (керосин, уайт-спирит и др.).

Щелочными компонентами в эмульсионных составах являются фосфаты, щелочные амины и силикат натрия. Эмульгаторами служат практически любые ПАВ.

Эмульсионное обезжиривание (очистку) применяют в тех случаях, когда на поверхности деталей помимо жировых загрязнений имеются твердые частицы, в том числе металлические.

Применение эмульсионных композиций эффективно и экономически целесообразно в том случае, когда очистка органическими растворителями и щелочными растворами продолжается длительное время и не обеспечивает нужных результатов. Эмульсионное

обезжиривание целесообразно также при ремонте машин и других работах. Такое обезжиривание высоко эффективно для очистки деталей после механической обработки с применением смазочно-охлаждающих веществ (СОЖ), водо-масляных эмульсий и др., а также перед осаждением лакокрасочных покрытий. После эмульсионной очистки перед нанесением гальванических покрытий рекомендуется дополнительное электрохимическое обезжиривание.

Эмульсионное обезжиривание осуществляют в одну или в две стадии. При одностадийном обезжиривании органический растворитель и эмульгатор смешивают с водой или слабощелочным раствором в соотношении 1 : 10 ÷ 1 : 200. При соотношении 1 : 10 очистка производится в течение 0,5—3 мин.

При двухстадийном обезжиривании детали загружают в смесь растворителя и эмульгатора, а затем промывают в горячей воде или слабощелочном растворе. Эмульсионное обезжиривание проводят в стационарных ваннах или струйных установках. Концентрация растворов и ПАВ снижается, температура растворов 30—40 °С, давление струи 0,1—0,15 МПа.

Двухстадийное обезжиривание — экономичный процесс и используется наиболее широко.

В промышленности применяют различные по составу эмульсионные композиции.

Для очистки деталей от различных загрязнений разработана эмульсия на основе трихлорэтилена; массовая доля компонентов: трихлорэтилен 20—25, моноэтаноламин 2, олеиновая кислота 1, вода — до 100. Детали из сталей марок 45, У8А, 40Х, 2Х, 2Х13, 12Х18Н10Т, обработанные в этом растворе, не корродируют. Для повышения коррозионной стойкости цветных металлов рекомендуется добавлять в эмульсию небольшое количество бензотриазола.

Составы, применяемые для двухстадийного обезжиривания — см. в табл. 4.18.

В растворе состава 1 промывка продолжается от 1 до 20 мин. Обработку деталей в составе 2 проводят при 80—90 °С, после

ТАБЛИЦА 4.18

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДВУХСТАДИЙНОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

Компоненты	Состав	
	1	2
Карболовое масло, мл	100	100
Трихлорэтилен, мл	250	—
Керосиновый сульфат, мл	20—40	5—10
Трикрезол, мл	20—40	—
Зеленое мыло, г	90—100	50—60
Жидкое стекло, мл	0,5—1	0,3—0,8
Олеиновая кислота, мл	—	0,5—1
Вода, мл	10—25	10—15

чего загрязнения удаляют струей воды. В составе 2 цветные металлы покрываются пятнами, а цинк корродирует. Поэтому указанный состав применяют главным образом для очистки чугунных и стальных деталей, а также для деталей из легких металлов, за исключением алюминиевых.

Приведенные составы летучи и токсичны. Работу следует проводить при хорошей вентиляции, соблюдая правила безопасности.

4.7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ

ОБЕЗЖИРИВАНИЕ [4.11—4.12; 4.25; 4.32]

Электрохимическое обезжиривание поверхности деталей применяют главным образом для удаления незначительных жировых загрязнений, оставшихся после других видов обезжиривания, следов от захвата руками деталей при монтаже на подвески или другие приспособления и т. д. Электрохимическое обезжиривание производят особо тщательно, так как даже самые незначительные загрязнения и тончайшие жировые пленки, оставшиеся на поверхности деталей, могут быть причиной дефектных покрытий.

Электрохимическое обезжиривание деталей осуществляют либо на катоде или аноде, либо комбинированным методом — последовательным переключением полярности (катод—анод), причем анодную обработку ведут кратковременно. Электрохимическое обезжиривание — более эффективный процесс по сравнению с химическим обезжириванием.

В процессе электрохимического обезжиривания жиры эмульгируются выделяющимися пузырьками водорода (при катодном обезжиривании) или кислорода (при анодном обезжиривании). В первом случае вследствие интенсивного разряда ионов водорода на катоде в прикатодном слое электролита, граничащем с поверхностью обрабатываемых деталей, происходит обогащение гидроксильными ионами, которые омыляют жиры животного и растительного происхождения.

Обильное газовыделение способствует разрыву жировой пленки и каплеобразованию под действием сил поверхностного натяжения. При поляризации поверхности металла краевые углы образовавшихся жировых капелек уменьшаются и силы сцепления их с металлом снижаются. Газовые пузырьки, выделяющиеся на поверхности обрабатываемых деталей, отрываясь от нее, задерживаются на границе между жировой пленкой и электролитом. Этот процесс идет интенсивно и непрерывно. По мере увеличения размеров газовых пузырьков масляные капельки вытягиваются. Силы сцепления масляных капелек с поверхностью металла уменьшаются. Масляные капельки отрываются и увлекаемые газовыми пузырьками всплывают на поверхность электролита.

Выделяющийся на катоде водород частично диффундирует в глубь металла, нарушая первоначальное состояние кристаллической решетки, вызывая изменение физических свойств металла.

При этом появляется так называемая водородная хрупкость деталей. Поэтому термически обработанные стальные детали (особенно детали малых сечений, пружины и др.), у которых недопустимы структурные и механические изменения, не рекомендуются обезжиривать на катоде. В этом случае детали обезжиривают на аноде.

При катодном обезжиривании не исключена возможность разряда ионов цинка, олова и других металлов, накапливающихся в электролите, что может быть причиной дефектных покрытий, поэтому перед выгрузкой деталей из обезжиривающих ванн рекомендуется кратковременное обезжиривание деталей на аноде.

Повышение плотности тока интенсифицирует процесс электрохимического обезжиривания и способствует снижению наводороживания. Исключить диффузию водорода в глубь металла можно, применяя переменный ток промышленной частоты напряжением 10—15 В при плотности 8—10 А/дм². При этом продолжительность обезжиривания составляет 10—15 мин. Ускорить процесс электрохимического обезжиривания можно, повышая плотность тока до 30—40 А/дм², однако это вызывает затруднения, например, в связи с увеличением расхода электроэнергии.

Уменьшить наводороживание металла и ускорить процесс электрохимического обезжиривания можно, применяя реверсирование постоянного тока. Оптимальный режим обезжиривания при реверсировании: продолжительность катодного периода 20 с, анодного периода 10—15 с; плотность тока 6—8 А/дм².

Для электрохимического обезжиривания применяют в основном те же вещества, что используют при химическом обезжиривании, но в более низких концентрациях. Назначение компонентов аналогичное.

Растворы электролитического обезжиривания ПАВ обычно не вводят, а если добавляют, то в небольших количествах. Обильное пенообразование может привести к взрывоопасной ситуации, поэтому в качестве эмульгатора используют чаще всего метасиликат натрия; органические ПАВ вводят в три—пять раз меньшем количестве, чем при химическом обезжиривании. При значительном пенообразовании добавляют пеногасители (эмульсия КЭ-10-21, кремнийорганическая жидкость ПМС-200 и др.)

Во всех случаях процесс ведут при плотности тока 3—10 А/дм², напряжение источника постоянного тока 12 В. Отношение катодной площади к анодной 1 : 1,5÷1 : 2. Аноды — стальные никелированные листы (или никель).

Температура 70—80 °С, а в случае применение ПАВ 60—70 °С. Продолжительность 1—3÷5—10 мин (в зависимости от характера и степени загрязнения). Оптимальная толщина образующейся пены 25—75 мм.

В табл. 4.19 приведены составы растворов и режимы электрохимического обезжиривания деталей, изготовленных из различных металлов [4.10].

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

Обрабатываемые металлы, покрытия	Номер раствора	Состав электролита, г/л								Режим обработки			
		натр едкий технический	карбонат натрия тех- нический	тринатрий- фосфат	стекло натриевое жидкое	силикат натрия рас- творимый	обезжирив- атель ЛБ-301	средство моющее сульфоновое НП-3	температура °C	плотность тока, А/дм²	продолжитель- ность, мин		
											на катоде	на аноде	
Сталь всех марок, ковар	1	20—40	—	5—15	10—30	—	1,4—1,9	—	50—70	2—8	0,5—5,0	0,5—3,0	
Все металлы, сплавы и покрытия	2	—	20—40	20—40	—	—	—	—	30—80	2—10	0,5—10	1—5	
Цинковые сплавы, в том числе ЦАМ	3	8—12	8—12	4—6	—	25—30	—	0,1—0,3	60—70	1—2	0,5	—	

Примечания: 1. Допускается заменять тринатрийфосфат эквивалентным количеством пирофосфата натрия.

2. Детали типа пружин, стальные детали с цементованными поверхностями, а также стальные тонкостенные (до 1 мм) детали обрабатывают только на аноде в течение 3—10 мин.

3. Допускается обезжиривать детали только на катоде или аноде, продолжительность обработки устанавливается опытным путем.

4. При обработке в барабах из полиуглерода, оргстекла или алюминиста температура должна быть снижена до 40 °C. Продолжительность обработки устанавливает опытным путем.

5. Аноды — никель, никелированная сталь.

6. При использовании раствора 1 обработку ведут также и во вращающихся установках. Допускается барботирование. При образовании большого количества пены в раствор добавляют 0,03—0,05 г/л эмульсии КЭ-10-21.

7. В случае применения раствора 2 допускается вводить 3—5 г/л стекла натриевого жидкого или соответствующее количество метасиликата натрия. Допускается вводить 6—10 г/л натрия едкого технического марки ТР. При обработке меди и ее сплавов и медных покрытий перед нанесением их из цинковых электролитов допускается вводить 6—15 г/л цианида натрия; обработку проводящих только на катоде при температуре 30—40 °C при плотности тока до 5 А/дм².

8. При использовании раствора 3 допускается замена стекла натриевого жидкого соответствующим количеством метасиликата натрия.

4.8. УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ [4.14; 4.16; 4.17; 4.19]

Ультразвуковая очистка представляет собой сочетание ряда одновременно протекающих процессов — физических, физико-химических и химических и является эффективным способом подготовки поверхности перед нанесением гальванических покрытий.

Применяют ультразвуковые колебания значительной мощности, при этом в подвергаемой ультразвуковому воздействию жидкости происходит ряд вторичных эффектов, из которых важнейшее значение имеют акустические потоки, радиационное давление и кавитация, которая в процессах очистки особенно эффективна [4.17; 4.18].

Наилучшим растворителем для ультразвуковой очистки от масел, различных смазок и других загрязнений является треххлорэтилен; скорость очистки в зависимости от характера загрязнений, их природы, конфигурации деталей и других факторов может колебаться от 0,5 до 1,5 мин при температуре 20—25 °С. Наилучшие результаты получают в интервале температур 32—48 °С.

Ультразвуковая очистка позволяет удалять загрязнения до 10^{-9} г/см². Это особо важно в случае очистки деталей в точном приборостроении, электронной технике и других отраслях промышленности, где используются сложно-профилированные детали.

В точном машиностроении и приборостроении ультразвуковым методом удаляют загрязнения с поверхности мелких шестерен, шарикоподшипников, мелких крепежных деталей, часовых подшипниковых камней, клапанов, масляных каналов и трубок малых диаметров, оптических линз, дизельных форсунок, стеклянных ампул и т. д.

В электронной промышленности ультразвук широко применяют для очистки керамических деталей резисторов, элементов электронных ламп, германиевых и кремниевых кристаллов полупроводниковых приборов и др.

Ультразвуковую очистку можно сочетать с другими методами.

Полная очистка электронных блоков на печатных платах от флюса достигается в этиловом спирте в течение 0,5—1 мин при частоте колебаний 16 кГц и интенсивности 0,1—0,15 Вт/см². Критерий опасного воздействия ультразвуковой очистки на качество элементов и сборочных единиц радиоэлектронной аппаратуры:

- кавитационные разрушения очищаемых поверхностей;
- резонансные разрушения конструкций в результате совпадения частот собственных колебаний отдельных элементов конструкции с вынуждающей частотой ультразвуковых колебаний.

Эффективность ультразвуковой очистки поверхности определяется удельной акустической мощностью, частотой колебаний, составом раствора. При частоте колебаний 20—25 кГц высокое давление распространяется на расстояние 7—8 см от источника

излучения и в этой зоне процесс идет эффективно. С повышением частоты колебаний зона высокого давления расширяется до 10—15 см, но интенсивность очистки снижается из-за низкой амплитуды колебаний.

Наиболее распространенный режим ультразвуковой обработки (очистки) поверхности: частота 20—40 кГц, интенсивность 1—3 Вт/см². При обработке мелких деталей, имеющих узкие зазоры или отверстия малого диаметра, частоту колебаний повышают до 200—500 кГц. Удаление загрязнений ускоряется с увеличением удельной мощности. При очистке в органических растворителях акустическая мощность может быть понижена по сравнению с обработкой в водных моющих растворах.

С повышением температуры раствора процесс ультразвуковой очистки ускоряется. Оптимальная температура зависит от характера загрязнений и состава раствора. При очистке изделий в водных растворах от следов невязких минеральных масел температуру раствора поддерживают в пределах 55—60 °С, от следов шлифовально-полированных паст — в пределах 70—80 °С. Если в качестве рабочей среды применяют воду, то ее подогревают до 55—65 °С; органические растворители должны иметь температуру в пределах 40—45 °С. При комнатной температуре очистка происходит значительно медленнее.

Процесс очистки в ультразвуковом поле может быть ступенчатым и непрерывным. При ступенчатой очистке детали и блоки последовательно помещают в различные ванны. Транспортировку осуществляют вручную в специальных приспособлениях или с помощью конвейера.

Ленточные и проволоочные материалы лучше всего очищаются при протягивании через ультразвуковую ванну. При этом в зависимости от вида загрязнений и заданной производительности применяют одностороннюю или двустороннюю обработку поверхности.

В мелкосерийном производстве применяют ступенчатую промывку в ваннах-вкладышах, устанавливаемых в основную ультразвуковую ванну. Загрузку и выгрузку деталей производят вручную в специальных приспособлениях — сетках. Раствор периодически по мере загрязнения заменяют свежим. Как правило, применяют двухступенчатую очистку, при повышенных требованиях к очистке — трехступенчатую.

На эффективность ультразвуковой очистки влияет расстояние деталей от преобразователя, их взаимная ориентация, конструкция подвесок (приспособлений) и другие факторы.

В табл. 4.20 приведены составы растворов и режимы ультразвуковой очистки от различных загрязнений.

В настоящее время промышленность серийно выпускает ультразвуковые генераторы с магнитострикционными преобразователями.

Для очистки от различных загрязнений выпускаются также ультразвуковые ванны различных типоразмеров.

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Вид загрязнений	Материал очищаемых деталей	Моющая среда		Режим обработки		
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °С	интенсивность ультразвуковых колебаний, Вт/см ²	продолжительность ультразвуковой очистки, мин
Шлифовальные, полировальные и доводочные пасты *	Сталь	Тринатрийфосфат Вещество вспомогательное ОП-7 или ОП-10 Сульфидол НР-1	10±5 3	80±5 —	2—2,5 —	2—4 —
	Алюминий и его сплавы Медь и ее сплавы Золото	Тринатрийфосфат Вещество вспомогательное ОП-7 или ОП-10 Жидкое стекло Сульфидол НР-1	1—1,5 3—5 3 5 1—1,5	— 70±5 70±5 70±5 70±5	— 2—2,5 2—2,5 2—2,5 2—2,5	— 3,5 3,5 3,5 3,5
Консервационные смазки, вязкие минеральные и растительные масла, жировые загрязнения с солирующими твердыми частицами (абразива, стружки, механической пыли)	Сталь	Тринатрийфосфат Вещество вспомогательное ОП-7 или ОП-10 Сульфидол НР-1 Фреон 113 Трихлорэтилен	10—15 3 1—1,5 — —	70±5 — — Кипения 20 (до кипения) 70±5 70±5	2—2,5 — — 1,5 1,5	2—4 — — 2—5 2—5
	Алюминий и его сплавы	Тринатрийфосфат Вещество вспомогательное ОП-7 или ОП-10 Жидкое стекло	3—5 3 1—1,5	70±5 70±5 70±5	2—2,5	2,4
	Медь и ее сплавы	«Часовой» раствор *	—	70±5,5 70±5	2—2,5	2,4
	Золото	«Часовой» раствор *	—	70±5	2—2,5	2—5

Вид загрязнений	Материал очищаемых деталей	Моющая среда		Режим обработки		
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °С	интенсивность ультразвуковых колебаний, Вт/см²	продолжительность ультразвуковой очистки, мин
Жидкотекучие минеральные и растительные масла, эмульсол, сульфорезол, эмульсия олеиновой кислоты с сопутствующими твердыми частицами (абразивы, стружка, механическая пыль)	Сталь, алюминий и его сплавы	Тринатрийфосфат Вещество вспомогательное ОП-7 или ОП-10	3—5 3	55±5 —	1,5 —	0,5—1 —
	Медь и ее сплавы	Жидкое стекло «Часовой» раствор ** Фреон 113	3 —	55 Кипения	1,5 1	0,5—1 1—2
	Золото	Трихлорэтилен	—	20 (до кипения)	1	1—2
	Вольфрам, молибден	Натр едкий	80—100	85±5	2—2,5	0,5—1
Канифоль, сургуч, шеллак Клей пинценовый	Сталь, корунд	Тринатрийфосфат	25—30	90±5	2—2,5	3—4
	Германий	То же	3—5	90±5	2—2,5	1—2
	Кремний	Карбонат натрия Ацетон	5—10 —	90±5 18—20	2—2,5 1	1—2 1—2
Механические загрязнения (пыль, ворс, твердые частицы) Травильные загрязнения	Полимерная пленка	Дистиллированная вода	—	50±5	2—2,5	1—5 с
	Сталь	Тринатрийфосфат Дистиллированная вода	5—10 —	55±5 55±5	2—2,5 2—2,5	1—3 1—3

* Удаляются также в органических растворителях. ** Состав: 50 мл/л жидкого мыла; 10 мл/л щавелевой кислоты (10 %-ной); 50 мл спирта; 15 мл/л аммиака (25 %-ного), остальное — вода.

4.9. СОВМЕЩЕННОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ И ТРАВЛЕНИЕ

Совмещенное обезжиривание и травление деталей применяют сравнительно недавно. Это стало возможно благодаря использованию в травильных растворах поверхностно-активных веществ. Указанный метод очистки целесообразен в тех случаях, когда гальванические цехи не располагают достаточными производственными площадями, а также при работе на автоматических и механизированных линиях.

Растворы для совмещенного обезжиривания и травления поверхности деталей содержат кислоту (серную, соляную или фосфорную), а также ПАВ. Наиболее эффективна очистка поверхности с незначительными жировыми загрязнениями, незначительной окалиной и малой коррозией.

Одновременное обезжиривание и травление производят методом погружения или струйной обработкой. При обильном пенообразовании добавляют пеногаситель. В случае применения серной кислоты, добавляют, например, тиомочевину (3—5 г/л), благодаря чему уменьшается шламообразование [4.24].

ТАБЛИЦА 4.31

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ СОВМЕЩЕННОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ
И ТРАВЛЕНИЯ

Компоненты раствора	Концентрация компонентов, г/л, в растворе								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кислота ортофосфорная	200— 220	200— 220	—	150— 200	—	—	—	—	—
Кислота серная	100— 120	—	200— 220	—	200— 220	—	100— 200	—	—
Натрия хлорид	—	—	—	—	150— 170	—	—	—	—
Уротропин	—	—	—	30—40	—	—	—	—	—
Синтанол ДС-10	10—12	10—12	—	—	—	—	—	—	—
Вещество вспомо- гательное ОП-7	—	—	4—6	—	7—8	5—15	5—15	—	—
Тиомочевина	—	—	5—7	—	2—3	5—7	—	—	—
Уайт-спирит	—	—	20—25	—	10—20	—	—	—	—
Кислота соляная	—	—	—	150— 180	—	100— 200	—	3—5	200— 250
Сульфолон НП-3	—	—	—	10—15	—	—	—	3—5	—
Кислота щавеле- вая	—	—	—	—	—	—	—	—	3—5
Тринатрийфосфат	—	—	—	—	—	20—30	20—30	—	—
Синтамид-5	—	—	—	—	—	—	—	—	5—10

Примечания: 1. Растворы 1, 2, 7, 9 применяют для удаления штамповочных и консервационных смазок. 2. Раствор 8 применяют на автоматизированных и механизированных линиях. 3. Обработку в растворах ведут при комнатной температуре. Другие растворы можно подогревать, температура не выше 60 °С. Продолжительность обработки зависит от величины и характера загрязнений. Обработка во избежание наводороживания не должна быть продолжительной.

В табл. 4.21 приведены составы растворов для совмещенного обезжиривания и травления черных металлов.

В промышленности нашли применение растворы следующих составов, г/л:

1. Серная кислота (1,84)	150
Вспомогательное вещество ОП-7	3—5
Тиомочевина	1—3
2. Серная кислота (1,84)	150
Соляная кислота (1,19)	60
Сульфенол НП-1	3—5

Температура раствора 60—70 °С; продолжительность обработки 3—5 мин. При совмещении обезжиривания и травления длительность обработки значительно меньше, чем при раздельном обезжиривании и травлении. Поскольку ПАВ, входящие в состав растворов для одновременного обезжиривания и травления, обладают адсорбционной способностью, при последующей промывке и нанесении покрытий это необходимо учитывать.

В последнее время совмещают процессы обезжиривания, травления и фосфатирования, а также процессы обезжиривания, травления и пассивирования.

Совмещенные операции обезжиривания — травления — фосфатирования целесообразно применять на автоматических и механизированных линиях.

4.10. ПРОМЫВКА

Промывка деталей является важной операцией в технологическом процессе гальванического производства. Недостаточная промывка может привести к браку покрытий, а также вывести из строя ряд последующих ванн (активации, гальванопокрытий, пассивации и др.).

Нельзя допускать скопления загрязнений в ваннах промывки. При содержании в воде 3 г/л SO_4^{2-} степень обезжиривания снижается с 93 до 75 %, а проникаемость коррозии возрастает на 25 %. Совместное присутствие Fe^{2+} и SO_4^{2-} еще в большей степени ухудшает качество обезжиривания и повышает скорость коррозии [4.47].

Эффективность промывки во многом зависит от качества воды. Если в ней содержатся значительные количества солей жесткости, то на поверхности деталей может образоваться пленка труднорастворимых карбонатов. При взаимодействии ионов солей кальция и магния с мылами образуется труднорастворимая пена. По этим причинам воду следует очищать и умягчать.

Существенную роль играет способ промывки деталей.

Если вода подается и сливается сверху ванны, то значительная часть ее не участвует в процессе промывки и качество удаления загрязнений плохое. Аналогично происходит, если воду подают снизу, а слив осуществляют сверху. Барботаж воды не вносит

существенных улучшений. Оптимальные результаты достигаются при комбинировании погружения и струйной обработки.

В настоящее время наряду с одноступенчатой широко применяются многоступенчатые, противоточные и каскадные промывки. Подробно о промывке — см. раздел 19 ГОСТ 9.305—84.

4.11. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСТОТЫ ОБЕЗЖИРЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Наиболее эффективный метод контроля и оценки качества поверхности детали (электрода) — электрохимический.

Известны и другие методы [4.12].

При микроскопическом методе испытываемую поверхность рассматривают под микроскопом при увеличении от 10 до 200 крат; ориентировочно определяют размеры и толщину жировой пленки.

Гравиметрический метод состоит в том, что загрязнения удаляют с поверхности фильтровальной бумагой с последующим взвешиванием и анализом.

При флуоресцентном (люминесцентном) методе жировые загрязнения облучают ультрафиолетовыми лучами и по интенсивности флуоресцирования устанавливают степень чистоты поверхности. Этот принцип лежит в основе прибора ИО46.0003. С его помощью осуществляют непрерывный контроль за жирностью моющих сред в ваннах обезжиривания изделий электронной техники.

Качество очистки поверхности после обезжиривания можно оценивать в зависимости от конструкции и конфигурации изделия с учетом применяемых моющих средств — непосредственно проверяя чистоту поверхности или косвенным методом [4.26].

Непосредственный контроль осуществляют двумя способами:

— осмотром контролируемой поверхности с использованием люминесцентных приборов типа «Малютка» и «Свет»;

— протиркой участков поверхности салфетками из стекляного волокна с дальнейшим определением ее чистоты с помощью люминесцентных приборов.

При косвенном контроле содержание масла и других жировых загрязнений определяют в растворителе, слитом с поверхности изделия. Масло в растворителе, смытое с салфеток (при косвенном контроле), определяют нефелометрическим или люминесцентным методом.

Нефелометрический метод основан на образовании эмульсии при добавлении воды к раствору масла в смеси эфира с уксусной кислотой. Степень помутнения смеси определяют сравнением с эталонными растворами искусственной нефелометрической шкалы, приготовленной из латекса полистирола.

При люминесцентном методе интенсивность люминесценции (флуоресценции) определяют специальными приборами типа лабораторного электронного флуорометра ЭФ-ЗМА, люминесцент-

ного компаратора ЛК-1, люминесцентного аппарата модели 833. Содержание масла в растворителе (X , мг/дм³) рассчитывают по формулам [4.26]:

при люминесцентном методе $X = G \cdot 1000$, где G — количество масла, мг, установленное прибором; при нефелометрическом методе $X = 1000G/Y$, где G — количество масла, мг, соответствующее эталону нефелометрической шкалы; V — объем растворителя, см³, выпаренного при проведении анализа.

Количество масла на поверхности (X , мг/м²) рассчитывают по формуле $X = (C_2 - C_1)/V$, где C_1 и C_2 — содержание масла в растворителе до и после обезжиривания соответственно, мг/л; V — объем растворителя, слитый с поверхности изделия после обезжиривания, см³.

Наиболее прост и удобен метод разрыва пленки воды. Суть его состоит в том, что вода, смачивая абсолютно чистую поверхность, образует на ней сплошную водяную пленку и не смачивает места, загрязненные жиром или маслом, скапливаясь в виде капелек. Однако этот метод нельзя считать надежным [4.12], особенно если в электролите присутствуют ПАВ, которые могут адсорбироваться на поверхности металла и жиров. Вследствие этого загрязненные места оказываются смоченными, результаты оценки чистоты поверхности искаженными. В этом случае необходим особо тщательный визуальный осмотр поверхности, а при наличии ПАВ в щелочном растворе (электролите) — подкисление промывной воды.

Для правильной оценки качества обезжиривания необходимо соблюдать следующие правила:

- нельзя рассматривать водяную пленку вблизи источника тепла или на сквозняке;

- при необходимости рекомендуется перед последней промывкой проводить активацию в 3 %-ном растворе серной кислоты;

- обезжиренную поверхность оценивают на плоской поверхности размером не менее 1 дм²: мелкие детали и детали сложной конфигурации контролируют на «образцах-свидетелях» (100 × 100 мм), изготовленных из тех же материалов и прошедших все стадии технологической обработки вместе с деталями.

Чистоту обезжиренной поверхности оценивают по состоянию водяной пленки в течение 1 мин после выгрузки детали из ванны промывки; верхнюю полоску шириной до 10 мм в расчет не принимают, поскольку с нее вода могла стечь. Если на остальной поверхности детали водяная пленка сохраняется (не нарушается) в течение 1 мин, значит поверхность детали зажирена, т. е. не пригодна для нанесения покрытий.

Чтобы исключить возможность захвата жировых пленок при выгрузке деталей из ванн обезжиривания (перед теплой промывкой), зеркало обезжиривающей ванны следует непрерывно очищать.

4.12. ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

При изготовлении, транспортировке и хранении металлические изделия и полуфабрикаты подвергаются воздействию окружающей среды — их поверхность покрывается окалиной, ржавчиной, оксидами и другими продуктами коррозии.

Травление осуществляют различными способами: химическим, электрохимическим и электрогидравлическим, совмещенным обезжириванием и травлением, ультразвуковым и др. Применение того или иного метода травления зависит от природы металла, характера и количества загрязнений, конфигурации изделий, а также технологических операций, проводимых после травления.

Химический состав и основные физические свойства оксидных и гидроксидных соединений железа приведены в табл. 4.22.

ТАБЛИЦА 4.22

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОКСИДНЫХ И ГИДРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Соединение железа	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C	Цвет; структура	Расположение на поверхности и толщина слоев
<i>Окалина</i>						
Вюстит	FeO	71,84	5,28	1370	Черный; рыхлая, пористая, мелкокристаллическая	Прилегает к металлу, 50 % от толщины
Магнетит	Fe ₃ O ₄	231,52	5,20	1538	Черный; стекловидная, твердая, хрупкая	Промежуточный слой, 40 % от общей толщины
Гематит	Fe ₂ O ₃	159,68	5,12	1565	Серо-черный, бархатистый; плотная, кристаллическая	Наружный слой, 10 % от общей толщины
<i>Ржавчина</i>						
Гидроксид	Fe(OH) ₂	89,86	3,4	Разлагается при нагреве	Зеленоватый; рыхлая, пористая	Внутренний слой
Гидроксид	Fe(OH) ₃	106,87	3,4—3,9	При 500 °C теряет 1,5 молекулы воды	Красно-коричневый; рыхлая	Наружный слой, соотношение неопределенное

4.13. ИНГИБИТОРЫ ТРАВЛЕНИЯ [4.28]

Промышленность выпускает 20—25 наименований ингибиторов [4.37].

Применение ингибиторов не только способствует экономии металла и кислоты, но и значительно удешевляет весь цикл подготовки поверхности металлов к нанесению покрытий.

В табл. 4.23 приведены сравнительные данные об эффективности присадок КС, ЧМ и ПБ-5. Более эффективны присадки ЧМ и ПБ-5. Они значительно уменьшают расход кислоты (примерно в два раза по сравнению с КС). Присадка КС не уменьшает туманообразования, а присадка ЧМ полностью его подавляет. Кроме того, при использовании ЧМ не только достигается экономия серной кислоты и металла, но и улучшаются условия труда.

ТАБЛИЦА 4.23

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ПРИСАДОК

Состав травильного раствора	Температура, °С	Время, в течение которого удаляется окалина, мин	Скорость растворения металла, г/(м ² ·ч)
10 %-ный раствор соляной кислоты без присадки	60	45	28,5
10 %-ный раствор соляной кислоты с присадкой ПБ-5 (0,4 %)	60	50	0,9
10 %-ный раствор серной кислоты с присадкой КС (0,4 %)	60	50	23,0
10 %-ный раствор серной кислоты с присадкой ЧМ (0,2 %)	60	55	8,0

* Скорость растворения металла рассчитывали по убыли в массе пластинок из стали марки 45; поверхность предварительно шлифовали.

Присадка «Уникол-ЧМ» состоит из двух компонентов: регулятора травления Р и пенообразователя П [4.27]. Регулятор травления Р представляет собой труднорастворимую жидкость или пасту темного цвета с характерным запахом, а пенообразователь П — легкорастворимую липкую темную жидкость почти без запаха. В травильный раствор вводят при перемешивании состав П из расчета 0,8 кг на 1 м² зеркала раствора и состав Р из расчета 0,5 г/л, если температура раствора не ниже 50 °С. При более высокой температуре и значительном слое окалины вводят соответственно 1,5 кг/м² состава П и 1,5 г/л состава Р. Концентрация ингибитора ЧМ в процессе травления снижается вследствие уноса с деталями и парами раствора.

Ингибитор ПБ-5 проявляет ингибирующие свойства только до 60 °С, при более высокой температуре его действие снижается.

Другим его недостатком является выпадание хлопьев из раствора кислоты в присутствии солей железа. И, наконец, этот ингибитор плохо тормозит растворение металла в концентрированных растворах соляной кислоты. Значительно более высокими свойствами обладает ингибитор соляной кислоты БА-6. Он хорошо растворяется в растворах кислот, не выпадает в осадок в присутствии солей железа.

Хорошие результаты при травлении дает ингибитор катапин. Он тормозит растворение стали в растворах соляной, серной и фосфорной кислот. Его ингибирующий эффект возрастает в растворе серной кислоты, если к этому раствору добавить 0,1 % иодида калия.

При травлении углеродистых и низколегированных сталей в соляной и серной кислотах и их смесях (до 100 °C), а также в качестве регулятора травления алюминия и цинка и в других случаях применяют ингибитор ПКУ-К. Он нечувствителен к ионам Fe^{3+} , стабилен в кислотах любой концентрации в присутствии солей железа, обладает высоким защитным действием до 100 °C, не тормозит растворения окислов и других растворимых в кислотах отложений, обладает высокими защитными свойствами в серной и соляной кислотах, полностью исключает наводороживание металла: ПКУ-К в растворы кислот вводят в количестве 1—3 г/л.

Широко применяются также ингибиторы И-1-А, И-1-В, КПИ (для соляной кислоты), уротропин (для серной и соляной кислот), тиомочевина (для азотной кислоты).

Необходимо отметить возможность снижения прочности сцепления покрытий в результате применения ингибиторов [4.32]. Так, при травлении сталей 65Г и 10 в соляной кислоте прочность сцепления цинкового покрытия с основным металлом возрастает с увеличением ее концентрации.

Введение в раствор катапина, как и ингибитора И-1-В, снижает прочность сцепления никелевого покрытия. По-видимому, это объясняется тем, что на поверхности металла остается пленка адсорбированного ингибитора.

Хорошие результаты дает ингибитор ХОСП-10. Степень защиты в серной кислоте достигает 99 % при температуре 95 °C и концентрации ингибитора 0,3 г/л.

Хорошие результаты (отсутствие перетрава и снижение шероховатости поверхности) дает травление в концентрированной соляной кислоте с введением в нее ингибирующих добавок, например 8—10 г/л уротропина и 0,5—1 г/л иодида калия.

Ортофосфорную кислоту целесообразно применять во всех случаях, когда необходима высокая коррозионная стойкость деталей после травления. Это достигается образованием при травлении тонкой защитной фосфатной пленки на поверхности металлов. Однако стоимость ортофосфорной кислоты в 5—6 раз выше соляной и в 30 раз выше серной, поэтому в ряде случаев травление осуществляют следующим образом. Вначале детали

травят в растворах серной или соляной кислоты, а затем после промывки в воде погружают в 2—3 %-ный раствор фосфорной кислоты при 75—85 °С на 10—15 мин. Защитные свойства такой обработки повышаются, если в фосфорной кислоте присутствуют соли железа в количестве не менее 0,5 % (в пересчете на металл).

Травление в азотной кислоте стальных деталей производят только в специальных случаях. Скорость растворения железа может достигать до 10—15 мм/ч. Это свойство раствора используют при химическом фрезеровании стальных изделий.

Растворение стали в азотной кислоте можно затормозить. Например, если к 5—6 %-ному раствору азотной кислоты добавить до 0,5 % тиомочевины, то скорость растворения стали в ней уменьшится в 200—250 раз, но при этом металл будет сильно наводороживаться. Ингибиторы при использовании растворов азотной кислоты не только не уменьшают наводороживания, но, наоборот, усиливают его. Без ингибиторов азотная кислота не приводит к наводороживанию.

Фтористоводородную 2—5 %-ную кислоту применяют в специальных целях, например при травлении кремнистых сталей и чугунов — для удаления остатков песка и шлаков. Для удаления больших количеств окалина применяют раствор, содержащий 3—4 % HF, 10—15 % H₂SO₄ при температуре 15—25 °С. При обработке чугуна используют 2 %-ный раствор HF или смесь, содержащую 1 ч. фтористоводородной кислоты и 3 ч. серной кислоты, или смесь, содержащую 30 г/л соляной и 25 г/л фтористоводородной кислоты.

4.14. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ И ЧУГУНА

Травление черных металлов осуществляют в различных кислотах, прежде всего в серной и соляной, а в некоторых случаях — в их смеси. Скорость удаления окалина, ржавчины и оксидов с поверхности деталей зависит от их состава и структуры, а также от состава травильного раствора, его концентрации, температуры и способов травления.

Соляная кислота удаляет оксиды с поверхности металла преимущественно вследствие их растворения. В серной кислоте удаление оксидов происходит главным образом из-за подтравливания самого металла и механического удаления разрыхленного слоя оксидов выделяющимся водородом.

Скорость травления в серной кислоте повышается с увеличением концентрации, но до определенного предела, выше которого она снова начинает падать. Оптимальной концентрацией следует считать 20—25 %-ный раствор серной кислоты. Подогрев раствора интенсифицирует процесс травления.

Ингибитор в состоянии уменьшить скорость растворения металла в тысячи раз. Так, если добавить в серную кислоту смесь

ингибиторов хинолина и тиодигликоля в отношении 4:1, то количество растворившейся стали уменьшится в 520 раз [4.1].

В случае соляной кислоты наибольшая скорость растворения оксидов достигается при концентрации кислоты 15—20 %, что значительно выше скорости травления в серной кислоте той же концентрации при одинаковой температуре.

Для удаления окалины целесообразно применять смесь серной и соляной кислот (5—10 % серной и 15—20 % соляной).

Оптимальная температура нагрева для серной кислоты 50—60 °С; для соляной 30—40 °С, а для их смеси 40—45 °С. В ряде случаев хорошие результаты дает травление в соляной кислоте без подогрева.

Максимальная растворимость образующегося в растворе сульфата железа достигается при 60—70 °С.

В травильном растворе происходит накопление сульфата железа, при этом увеличивается плотность раствора. Для концентрации серной кислоты в пределах 9—18 % количество сульфата железа можно рассчитывать по формуле [4.25]: $\rho = 1 + (0,0285\text{Fe} + 0,00675 \% \text{S})$, где ρ — плотность травильного раствора (при 15—20 °С); Fe — массовая доля железа, %; S — массовая доля серной кислоты, %.

В процессе травления выделяющийся водород диффундирует в металл, ухудшая его эксплуатационные характеристики, прежде всего механические свойства (повышает хрупкость, снижает вязкость, упругие характеристики и др.). Особенно отрицательно это сказывается на деталях, работающих при знакопеременных нагрузках (пружины, электроконтакты и др.).

Часто для удаления сорбированного атомарного водорода металл сразу же после травления подогревают до 200—250 °С и выдерживают при такой температуре 2—3 ч. Однако полностью удалить сорбированный водород из металла не удается.

Лучший способ предупредить наводороживание в процессе травления — это введение в травильный раствор ингибиторов коррозии. Незначительные количества хлорида натрия, добавляемые в серную кислоту, ускоряют процесс травления окалины и замедляют наводороживание металла. Добавление ионов иода и брома в растворы кислот пассивирует железо и замедляет его растворение.

Органические соединения — смолы, алифатические амины, производные ароматических и гетероциклических соединений, спирты, сульфитные щелоки оказывают наиболее сильное ингибирующее действие.

В табл. 4.24 приведены характеристики растворов для химического травления углеродистых, низко- и среднелегированных сталей и чугунов, а также режимы их обработки.

Смену сернокислых растворов производят, когда концентрация кислоты понизится на 50 % от исходной, а содержание солей железа достигнет 20—25 %. Солянокислые растворы заменяют

ТАБЛИЦА 4.24

РАСТВОРЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ,
НИЗКО- И СРЕДНЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ
И ЧУГУНОВ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Обраба- тываемый металл	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
		компоненты	количество, г/л	темпе- ратура, °C	продол- житель- ность, мин
Сталь, чугун	1	Кислота серная, техническая	150—250	40—80	—
		Ингибитор КИ-1	3—5	—	—
		Синтанол ДС-10 или средство моющее сульфолон НП-3	3—5	—	—
Сталь	2	Кислота соляная синтетиче- ская техническая	120—200	18—25	До 60
		Ингибитор БА-6	40—50	—	—
	3	Кислота соляная синтетиче- ская техническая	150—350	15—45	—
		Уротропин технический	40—50	—	—
	4	Кислота ортофосфорная	50—60	80—90	—
		Ангидрид хромовый техниче- ский	180—200	—	—
Сталь углерод- истая после терми- ческой обра- ботки	5	Кислота соляная синтетиче- ская техническая	200—220	15—30	—
		Ингибитор КИ-1	5—7	—	—
	6	Кислота серная техническая	100—200	60—80	—
		Калия йодид	0,8—1,0	—	—
		Ингибитор КИ-1	8—10	—	—
	7	Кислота серная техническая	15—20	60—70	—
		Кислота соляная синтетиче- ская техническая	35—40	—	—
Чугун- ное литье	8	Натр едкий технический, мар- ка ТР	Массовая доля ~93 %	420—480	—
		Натрия хлорид технический очищенный	~7 %	—	—
	9	Кислота ортофосфорная тех- ническая	120—160	60—70	—

Обрабатываемый металл	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
		компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, мин
Сталь	10	Натр едкий технический, марка ТР	Массовая доля 400—600 %	135—145	30—150
		Натрия нитрат технический	100—250	—	—

Примечания: 1. Продолжительность обработки и температуру раствора устанавливают в зависимости от характера и толщины слоев оксидов.

2. Раствор 1 — эмульгатор вводят для одновременного обезжиривания и травления. Допускается обработка при 15—30 °С и применение других ингибиторов.

3. Раствор 2 применяют для деталей типа пружин и цементованных деталей.

4. Раствор 3 применяют для бесшламного травления с пониженным наводороживанием металла. Для деталей со значительным и плотным слоем окалины допускается увеличение концентрации соляной кислоты (до 450 г/л). Допускается обработка при 15—30 °С и применение других ингибиторов; допускается снижать концентрацию соляной кислоты (до 50—100 г/л), при этом температура раствора поддерживается в пределах 18—25 °С, а время обработки может составлять до 60 мин.

5. Раствор 4 применяют для деталей по 5-, 6-, 7-му качествам. После травления в растворе 4 перед нанесением покрытий детали подвергают активации.

6. Раствор 5 применяют для травления различных деталей.

7. Раствор 6 применяют для деталей с допусками размеров по 5-, 6-, 7-му качествам и деталей, имеющих одновременно поверхности, покрытые окалиной, и без нее.

8. Обработку раствором 7 проводят под током. Анодная плотность тока 7—10 А/дм². Напряжение источника тока 12 В. Катоды графитовые.

9. Обработку раствором 8 проводят под током с реверсированием $T_K : T_A = 5 : 5$ (мин). Обработку начинают на катоде при плотности тока 5—8 А/дм². Катоды — углеродистая сталь.

10. Обработку с использованием раствора 9 проводят химическим методом.

11. Раствор 10 применяют для разрушения окалины на пружинах, термически обработанных деталях. После разрушения в растворе 10 обработку проводят в растворе 3.

новыми, когда концентрация кислоты понизится до 5 %, а содержание солей железа достигнет 25—30 %.

Фосфорнокислые растворы менее агрессивные, чем растворы серной и соляной кислот. Эти растворы не требуют введения ингибиторов, так как металл почти не перетравливается.

Белый налет, образующийся после обработки в фосфорнокислых растворах, снимают с поверхности деталей перед нанесением гальванических покрытий в растворе активации.

Травление стальных деталей часто сопровождается выделением шлама, не растворяющегося в серной и соляной кислотах. Его удаляют химическим методом при комнатной температуре в смеси серной и азотной кислот в соотношении 1 : 1 (по объему) или в растворе, содержащем 30—40 г/л серной кислоты, 70—80 г/л хромового ангидрида, 2—4 г/л хлорида натрия. Хорошие результаты достигаются электрохимической (анодной) обработкой в растворе едкого натра (80—100 г/л) при плотности тока 5—10 А/дм² и напряжении 12 В.

Светлая поверхность стали может быть получена при ступенчатом травлении с промежуточной промывкой сначала в растворе 150—130 г/л хлорида железа, 140—150 г/л соляной кислоты, 2—3 г/л ОП-7, а затем в растворе, содержащем 140—150 г/л фторида аммония, 40—50 г/л мочевины, 350—370 мл/л пероксида водорода (30 %-ного).

Травление для удаления окалины производят также с помощью травильных паст. Хорошие результаты достигаются при удалении окалины и различных оксидов с поверхности сложнопрофилированных изделий.

ТАБЛИЦА 4.25

СОСТАВЫ ТРАВИЛЬНЫХ ПАСТ

Компоненты	Номер пасты	
	1	2
Кислота серая 1,84), мл	—	29
Кислота соляная (1,19), мл	490	356
Кислота ортофосфорная (1,7), мл	—	46
Уротропин, г	7	6
Некаль, г	5	5
Щелок сульфитцеллюлозный (1,22), г	50	50
Асбест измельченный, г	340	400
Вода, мл	460	519

В табл. 4.25 приведены составы травильных паст № 1 и 2. Пасту № 1 применяют для удаления незначительного слоя окалины, пасту № 2 — для удаления окалины большой толщины [4.44].

4.15. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ [4.1; 4.5; 4.13; 4.25; 4.32]

Травление коррозионностойких сталей требует применения более сильных кислот или их смесей, чем травление углеродистой.

Большие затруднения вызывает травление окалины. В этом случае обычно используют два раствора. В первом растворе, например в 20 %-ной серной кислоте (или соляной), разрыхляют окалину; во втором растворе, например в 20—40 %-ной азотной кислоте, производят полное удаление окалины и осветление поверхности металла.

В случае коррозионностойкой стали в зависимости от марки и толщины окалины травление ведут в различных растворах. Состав растворов и режим обработки коррозионностойких сталей приведены в табл. 4.26.

СОСТАВ РАСТВОРОВ И РЕЖИМ ОБРАБОТКИ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Обрабатываемый металл	Наименование операции	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
			компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, мин
Стали всех марок	Разрыхление окалины после термической обработки и сварки	1	Натр едкий технический марки ТР Натрия нитрит	400—600* 200—250	135—145	30—150
		2	Натр едкий технический марки ТР	75—80*	350—450	10—20
		3	Натрия нитрат	20—25*		
			Натр едкий технический марки ТР	35—50	От 80 до $t_{\text{кип}}$	30—90
			Калия перманганат технический	140—250	—	—
		4	Кислота фтористоводородная техническая	15—50	15—30	До 60
Стали марок 12Х18Н9Т, 12Х21Н5Т, 08Х17Н5М3 и др.	Удаление окалины		Кислота азотная техническая	50—150	—	—
		5	Кислота фтористоводородная техническая	15—25	15—30	15—20
			Кислота азотная техническая	350—400	15—30	—
		6	Кислота азотная техническая	220—240	15—30	До 60
			Натрия фторид технический	20—25	—	—
			Натрия хлорид технический очищенный	20—25	—	—
Стали марок 12Х18Н9Т, 12Х21Н5Т, 08Х17Н5М3 и др.	Удаление окалины					

Обрабатываемый металл	Назначение операции	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
			компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, мин
Стали марок 12Х18Н9Т, 12Х21Н5Т, 08Х17Н5М3 и др.	Удаление окалины	7	Кислота азотная техническая	70—200	15—30	До 60
			Кислота серная техническая	80—110	—	—
			Кислота фтористоводородная техническая	15—50	—	—
			Сульфуголь	1,0—1,6	—	—
Стали марок 20Х13, 40Х13 и др.		8	Кислота соляная синтетическая, техническая	90—100	40—45	10—15
			Кислота серная техническая	350—450	40—45	1—2
		9	Кислота азотная техническая	70—90	—	—
			Кислота соляная синтетическая техническая	70—90	—	—

Примечания: 1. Звездочкой отмечена массовая доля раствора, указанная в процентах.

2. Раствор, его концентрацию и продолжительность обработки выбирают в зависимости от характера и толщины окалины.

3. Паузы соединения травить нельзя.

4. Раствор 2 применяют в случае затруднений, связанных с удалением окалины.

5. После обработки в растворе 4 пассивирование неслучается. Допускается фтористоводородную кислоту заменить эквивалентным количеством кислоты сложной конфигурации. Допускается фтористоводородную кислоту заменять эквивалентным количеством кислоты (или аммония). Допускается не применять сульфуголь.

6. Раствор 7 применяют для термической обработки деталей сложной конфигурации. Допускается фтористоводородную кислоту заменять эквивалентным количеством кислоты (или аммония). Допускается не применять сульфуголь.

7. В растворах 8 и 9 обработку последовательно без промежуточной промывки.

4.16. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

В зависимости от состава и способа изготовления медь и ее сплавы травят в растворах серной, соляной, азотной и фосфорной кислот (табл. 4.27).

Окалину большой толщины удаляют в концентрированной серной кислоте. Присутствие в растворах незначительных количеств нитратов или хроматов интенсифицирует процесс травления. Светлую, полублестящую поверхность медных сплавов можно получить последовательным травлением: вначале в серной кислоте при 50—80 °С; затем в смеси серной и азотной кислот с добавлением небольшого количества хлоридов [4.32].

4.17. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Для травления алюминия и его сплавов используют щелочи и различные кислоты или их смеси.

Алюминиевые детали 1-, 2-, 3-го классов точности травят в растворе серной кислоты (240—260 г/л) при 70—80 °С. Для этих же целей можно использовать раствор едкого натра (50—60 г/л) с добавлением 9—10 г/л агар-агара, выполняющего функцию ингибитора. Травление ведут при 60—70 °С.

Алюминий и деформируемые сплавы на его основе травят в 5—10 %-ном растворе едкого натра при 20—70 °С. Для снижения выбросов в атмосферу вредных газовывделений в раствор вводят 0,5 г/л сульфанола. Чтобы предотвратить накопление в растворе плотного осадка алюминатов, в него добавляют 2 г/л глюконата натрия. Это способствует растворимости солей. При корректировании щелочного раствора вводят 4 % глюконата натрия от едкого натра.

Для травления высококремнистых литейных сплавов применяют растворы, содержащие фтористоводородную кислоту (100—140 г/л) и азотную кислоту (500—700 г/л). Для лучшего удаления выделившихся при травлении легирующих добавок (кремния, никеля, титана) и примесей отношение количеств азотной и фтористоводородной кислот подбирают с учетом состава сплавов. Так, для сплавов АЛ-2 отношение принимают равным 3 : 1, для сплава АК7 — 10 : 1, для сплава Д16 — 25 : 1. Гидроксид кальция (4—6 г/л) дает более мягкую обработку. В этом случае температуру поддерживают в пределах 70—75 °С.

Детали, изготовленные методом точечной сварки, травят в растворе, содержащем: 80—100 г/л фосфорной кислоты и 4—6 г/л куперфторида калия. Температура раствора — комнатная.

Для осветления поверхности деталей после травления используют следующие растворы: азотную кислоту (300—400 г/л) — для алюминия и деформируемых сплавов на его основе; азотную кислоту (740—760 г/л) и фтористоводородную кислоту (100—

ТАБЛИЦА 4.37
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ
И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Назначение операции	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
		компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, с
Предварительное травление после термической обработки или длительного хранения	1	Кислота серная техническая	146—250	50—60	До полного удаления оксидов
	2	Кислота соляная синтетическая техническая	300—450	15—30	10—30
	3	Аммония нитрат	600—800	15—30	10—30
	4	Кислота серная техническая	500—900	15—30	10—30
Матовое травление деталей с допусками размеров по 5—10-му классам	5	Аммония нитрат или натрия нитрат технический	600—800	15—30	10—30
	6	Кислота ортофосфорная термическая	1300—1400	15—30	10—30
	7	Кислота серная техническая	750—850	15—30	5—10
		Кислота азотная техническая	50—70	—	—
Травление медных сплавов с паяными швами		Кислота соляная синтетическая техническая	1—5	—	—
	8	Кислота уксусная синтетическая регенерированная 1-го сорта	260—265	15—25	0,5—1
		Кислота ортофосфорная термическая	830—850	—	—
		Водорода пероксид технический марки А	90—110	—	—

Назначенная операция	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
		компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, с
Блестящее травление термически обработанных бронз, в том числе бериллиевых (кроме марок ОЦС и ВрКМЦ)	9	Аммония нитрат или натрия нитрат технический	100—200	135—145	20—40 мин
	10	Натр едкий технический марки ТР	400—650	—	—
	11	Кислота соляная синтетическая техническая	450—500	15—30	30—60
Блестящее травление	11	Кислота серная техническая	27—37	—	—
	12	Ангидрид хромовый технический	50—100	15—30	5—10
	12	Кислота серная техническая	900—920	15—30	До 10
Блестящее травление	13	Кислота азотная техническая	440—450	—	—
	13	Натрия хлорид очищенный	5—10	—	—
	13	Кислота серная техническая	1050—1100	15—30	До 10
	14	Аммония нитрат или натрия нитрат технический	260—290	—	—
		Кислота ортофосфорная термическая	935—950	15—30	0,5—1,5 мин
		Кислота азотная техническая	280—290	—	—
		Кислота уксусная синтетическая регенерированная 1-го сорта	250—260	—	—
		Тиомочевина техническая	0,2—0,3	—	—

Примечания: 1. В растворах 3 и 4 обработку проводят последовательно без промежуточной промывки. Рекомендуется применять на автоматизированных и механизированных линиях.
 2. В растворах 5 и 6 обработку проводят последовательно без промежуточной промывки.
 3. Раствор применяют для травления сборочных единиц, паяных магным припоем марки МЦФЖ.
 4. При последовательной обработке в растворах 9, 10 и 11 применение нитрата аммония и нитрата натрия обязательно.
 5. В растворе 12 обработку проводят дважды с промежуточной промывкой. Допускается замена хлорида натрия эквивалентным количеством соляной кислоты.
 6. Раствор 14 применяют для деталей с точными размерами. Рекомендуется использовать на автоматизированных и механизированных линиях.

120 г/л) — для литейных сплавов; хромовый ангидрид (90—100 г/л) и серную кислоту (8—10 г/л) — для алюминиевых деталей со сварными швами. Осветление ведут при комнатной температуре.

Травлением алюминия и его сплавов можно получить хорошее качество декоративной отделки поверхности, придать поверхности блестящий или матовый вид, необходимую фактуру и др.

Развитый микрорельеф можно получить [4.32] в растворе, содержащем 340 г/л серной кислоты и 150 г/л хлорида натрия, при температуре 65—70 °С. Если серную кислоту заменить в этом растворе лимонной кислотой в количестве 200 г/л, то съём металла повысится.

Светлая мелкозернистая поверхность алюминия, аналогичная сатинированной, может быть получена травлением в растворе, содержащем 160—260 г/л едкого натра, 160—260 г/л нитрата натрия, 120—160 г/л нитрита натрия, 50—80 г/л тринатрийфосфата, 0,5—1,0 г/л декстрина. Для улучшения качества травленной поверхности в раствор добавляют 40—50 г/л глюконата натрия. Температура раствора 70—80 °С, продолжительность обработки в зависимости от требований к внешнему виду 0,5—20 мин.

В табл. 4.28 приведены составы растворов для травления алюминия и его сплавов и режимы обработки.

4.18. ТРАВЛЕНИЕ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

[4.12; 4.25; 4.29; 4.30; 4.32]

Естественные оксидные пленки с титана и его сплавов удаляют в растворах соляной, азотной и фтористоводородной кислот.

Травление титана и его сплавов, подвергнутых термической обработке, осуществляют ступенчато — в нескольких растворах. Прежде всего разрыхляют окалину в концентрированных растворах едкого натра или в расплаве едкого натра с добавкой нитрата или нитрита натрия при высокой температуре. После разрыхления окалину удаляют в растворах серной, азотной и фтористоводородной кислот. Травильный шлам удаляют в растворах соляной или азотной кислот с добавкой небольшого количества фтористоводородной кислоты.

Травление титана можно осуществлять анодной обработкой в следующих растворах: 1) 450—500 г/л фосфорной кислоты, 30—40 г/л азотной кислоты, 40—60 г/л фторида натрия; 2) 180—200 г/л серной кислоты, 45—50 г/л фторида натрия. Электролиз ведут при анодной плотности тока 1—1,5 А/дм² и температуре 50—70 °С. Напряжение на клеммах ванны 15—20 В, а при удалении толстых слоев окалины — до 60 В.

Особо важное значение операция травления имеет при нанесении гальванических покрытий на титан и его сплавы. В этом случае необходимо удалять даже самые незначительные тонкие пленки с поверхности деталей, в противном случае не будет обес-

ТАБЛИЦА 4.38
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Назначение операции	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
		компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, мин
Травление алюминия, деформируемых и литейных сплавов	1	Натр едкий технический марки Гр	50—150	45—80	До 1,5
Травление высококремнистых литейных сплавов	2	Кислота фтористоводородная техническая	80—140	15—30	До 3,0
Травление сварных деталей с негерметизированным швом Матирование деталей из алюминия, марок АД1, АМп, АМг2, 1915	3	Кислота азотная техническая	450—680	—	—
		Кислота ортофосфорная	80—100	15—30	До 10
		Каляя кремнефторид	4—6	—	—
	4	Натр едкий технический марки Гр	125—150	50—60	0,5—1,0
Декоративное матирование алюминия марок АД1, АД, АД0, АД00 (снесное травление)	5	Натрия хлорид Натр едкий технический марки Гр	25—35 125—150	— 70—75	— 1—2
		Натрия хлорид	До насыщения	—	—
		Каляя бихромат технический	20—25	—	—
	6	Кислота соляная синтетическая, техническая	10—20	13—18	2—60

Примечания: 1. Продолжительность обработки устанавливается в зависимости от состояния поверхности.

2. В раствор 1 для уменьшения его уноса допускается добавлять 0,5 г/л сульфосола.

3. В раствор 2 допускается травить все литейные сплавы. После травления в растворе 2 травильный шлам не снимают. При нанесении Аг, Окс. в качестве грунта под лакокрасочное покрытие травление допускается не производить.

4. В растворе 3 допускается заменять кремнефторид каляя кремнефторидом натрия.

5. Раствор 4 применяют перед электролитированием или анодным окислением в серной кислоте. Для уменьшения уноса раствора допускается добавлять 0,5 г/л сульфосола.

6. В раствор 6 для уменьшения его уноса допускается добавлять 0,5 г/л сульфосола.

печено прочное и надежное сцепление покрытий с основным металлом.

В табл. 4.29 приведены состав растворов для гидридной обработки титана и его сплавов и режимы обработки.

ТАБЛИЦА 4.29

**СОСТАВ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ГИДРИДНОЙ ОБРАБОТКИ
ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ**

Марка титана или его сплава	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
		компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, мин
BT1-0, BT9, BT20, BT22, BT23 То же	1	Кислота серная	1360—1390	15—30	30—90
	2	Кислота соляная	1,5—10	15—30	30—90
BT1-00, BT5-1, BT9, BT20, BT22, BT23, BT4-0, OT4-1 То же »	3	Кислота серная	900—1300	—	—
		Кислота соляная	195—225	15—30	30—90
		Кислота серная	430—570	—	—
	4	Кислота соляная	420—450	15—30	60—120
	5	Кислота серная	900—950	70—80	1—20
		Натрия хлорид	30—40	—	—

Примечания: 1. Допустимое содержание титана в растворах ~ 15 г/л.

2. Обработку проводят на титановых подвесках или подвесках, изготовленных из других материалов, например из полиэтилена или фторопласта.

3. Площадь поверхности, обрабатываемой в 1 л раствора 1, соответствует 10 дм².

4. Площадь поверхности, обрабатываемой в 1 л раствора 2, соответствует 3 дм².

5. Площадь поверхности, обрабатываемой в 1 л раствора 3, соответствует 10 дм².
Сплавы OT4, OT4-1, OT4-0, BT5-1 рекомендуются перед гидридной обработкой травить в растворе, состоящем из 20—25 г/л соляной кислоты и 10—15 г/л фтористоводородной кислоты. Температура 15—30 °С, продолжительность обработки 30—60 с. При травлении сплавов металла составляет 2—3 мкм.

4.19. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Магний и деформируемые магниевые сплавы травят в разбавленных растворах азотной кислоты (до 50—60 г/л). Литейные магниевые сплавы травят в более концентрированных растворах азотной кислоты (до 100 г/л) с добавкой бихромата калия или в растворах ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида. Образующийся после травления литейных сплавов шлам удаляют в растворе хромового ангидрида или фтористоводородной кислоты.

Шлам может быть удален также в растворе состава: 80—85 г/л серной кислоты; 1—1,5 г/л азотной кислоты; 50—60 г/л хромового ангидрида.

Серый налет удаляют в разбавленной фтористоводородной кислоте. Все процессы травления, как правило, ведут при комнатной температуре.

В табл. 4.30 приведены составы растворов химического травления магния и его сплавов и режимы обработки.

ТАБЛИЦА 4.30

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ (г/л) И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Номер раствора	Кислота серная	Кислота азотная	Кислота фтористоводородная	Кислота ортофосфорная	Аммиак хлоридный	Натр едкий	Натрия нитрат	Калия бихромат	Режим обработки	
									температура, °С	продолжительность, мин
1	—	20—50	—	—	—	—	—	—	15—30	0,3—5,0
2	—	—	—	35—40	15—25	—	—	—	15—30	0,33—0,50
3	3—5	90—100	—	—	—	—	—	4—6	15—30	0,17—0,33
4	—	—	—	—	—	300—400	—	—	70—90	5—75
5	—	—	—	—	150—250	—	—	—	15—30	0,5—1,0
6	—	—	—	—	80—100	—	5—8	—	15—40	2—5
7	—	—	350—375	—	—	—	—	—	15—30	5—10

Примечания: 1. Раствор 1 применяют для травления магния и его деформируемых сплавов перед химическим и анодным оксидированием.

2. Растворы 2 и 3 применяют для травления литейных магниевых сплавов перед химическим и анодным оксидированием.

3. Раствор 4 применяют для разрыхления окалины и удаления старой пленки оксидов с деформируемых и литейных магниевых сплавов.

4. Растворы 6 и 7 применяют для удаления шлама, образовавшегося после травления в растворах 1 и 2.

5. Раствор 5 применяют для обработки сплавов после разрыхления окалины в растворе.

4.20. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ КОВАРА, ИНВАРА, СУПЕРИНВАРА, БЕРИЛЛИЯ, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, НИХРОМА, КОНСТАНТАНА, МЕЛЬХИОРА, МОНЕЛЬ-МЕТАЛЛА [4.25; 4.29; 4.32; 4.34]

Ковар, инвар и суперинвар с плотным слоем окалины травят в концентрированной соляной кислоте или в смеси соляной и серной кислот и воды в соотношении (по объему) 2 : 1 : 2. Травление ведут без нагрева. Указанные сплавы можно также травить в концентрированной соляной кислоте с добавкой ингибитора — уротропина. Температура обработки 40—50 °С. Осветление инвара и суперинвара осуществляют в соляной кислоте (50—100 г/л), а ковар, имеющий спай со стеклом, травят в смеси азотной и серной кислот взятых в соотношении 1 : 1 (по объему).

Бериллий травят в щелочах или кислотах, а для активирования поверхности применяют раствор серной кислоты, массовая доля которой 1 %; выдержка 15—30 с.

Для улучшения сцепления бериллия с покрытиями детали из него отжигают в аргоне или обрабатывают в вакууме.

Молибден с целью удаления оксидов травят в растворе состава: 10 г/л едкого натра, 250 мл пероксида водорода (30 %-ного) и 75 мл воды. Температура травления 40—50 °С. Перед пайкой или нанесением гальванических покрытий применяют раствор с массовой долей компонентов, %: 16—18 серной кислоты, 5—6 фтористоводородной кислоты, 78—79 воды. Продолжительность обработки 5—10 мин, температура — комнатная.

Травление вольфрама производят в растворе с массовой долей компонентов, %: 5 едкого кали, 25 гексацано-(II) феррата калия, 70 воды. Температура — комнатная. Вольфрам можно травить в 5—15 %-ном растворе едкого натра.

Окисленные поверхности нихрома, константана, монель-металла травят в 20 %-ном растворе серной кислоты с добавкой хромового ангидрида при 60—80 °С.

Мельхиор травят в растворе, содержащем 100 г/л серной кислоты и 15 г/л бихромата калия. В некоторых случаях травление ведут в 20 %-ном растворе серной кислоты при 80 °С.

С целью интенсификации процесса химического травления деталей, особенно при массовом производстве, применяют метод струйного травления.

Для струйного травления имеются специальные установки, в том числе конвейерного типа.

Угол атаки струи относительно поверхности детали может быть равным 45—90 °С. Скорость истечения травильного раствора составляет 15—30 (для серной кислоты) и 20—26 м/с (для соляной кислоты).

Струйное травление по скорости превосходит травление в стационарных ваннах: в серной кислоте в 2,5—5 раз. В соляной в 5—10 раз.

4.21. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ [4.11; 4.12; 4.32; 4.34; 4.42; 4.44]

Электрохимическое травление имеет ряд преимуществ перед химическим: 1) при обработке сталей, цветных металлов и их сплавов превосходит его по скорости; 2) уменьшается наводороживание металлов; 3) снижается расход кислоты.

Катодное травление применяют при снятии тонких оксидных пленок, когда продолжительность обработки мала, а также для других целей.

Анодное травление и травление с реверсированием постоянного тока применяют при необходимости исключить возможность наводороживания металла.

Эффективным методом электрохимического травления легированных сталей является травление с применением переменного тока. Травление, например стали 12Х18Н10Т в растворе состава

(массовая доля, %): 8—12 азотной кислоты; 1,5—2,0 фтористоводородной кислоты при плотности тока 8—10 А/дм² (температура комнатная), идет в 5—8 раз быстрее, чем травление в том же растворе химическим методом.

Коррозионностойкую сталь типа 18-8 с титаном можно травить в растворе серной (плотность 1,84) и азотной (плотность 1,4) кислот, которые берут в количестве по 2 % (по объему). Температура 15—25 °С; плотность тока 5—10 А/дм² с питанием от сети переменного тока с понижающим трансформатором на 12—25 В. Температура электролита выше 30—35 °С недопустима.

Хромистые, хромоникелевые и кремнистые (электротехнические) стали рекомендуется обрабатывать на аноде. В этом случае легко удаляются оксидные пленки и полностью исключается наводороживание металла [4.29].

Для сталей всех видов обычно применяют анодное травление. В качестве электролита используют различные кислоты. Анодный метод травления пригоден только для обработки деталей простой конфигурации. Анодная плотность тока колеблется в пределах 5—10 А/дм². На конвейерных травильных установках, где процесс очистки длится секунды, применяют высокие плотности тока (100—200 А/дм²).

Катодное травление может привести к водородной хрупкости металла. Во избежание насыщения стали водородом в травильный раствор вводят ионы свинца или олова, которые в процессе травления осаждаются на участки катода, освободившиеся от окалины, и предохраняют их от наводороживания. Для этой же цели наряду с чугунными нерастворимыми анодами подвешивают свинцовые аноды, причем в равных количествах. Осаждаемую на катоде пленку свинца удаляют анодно в электролите, содержащем 70—10 г/л едкого натра, при температурах 15—25 °С и анодной плотности тока 3—5 А/дм² в течение 5—7 мин. Катодами служат пластины из кремнистого чугуна.

В табл. 4.31 приведены составы растворов для электрохимического травления углеродистых, средне- и высоколегированных сталей и режимы обработки [4.32].

По окончании травления пленка свинца удаляется анодной обработкой деталей в растворе состава: 80 г/л едкого натра, 30 г/л тринатрийфосфата; плотность тока 5—7 А/дм², температура 50—60 °С, продолжительность 5—10 мин. Допускается накопление ионов трехвалентного железа в травильном растворе в количестве не более 15—20 г/л. В противном случае они препятствуют выделению ионов свинца на поверхности обрабатываемых деталей.

Детали упругих элементов могут быть подвергнуты электрохимической обработке в растворе, содержащем 100 г/л едкого натра и 20 г/л триэтаноламина; режим обработки: плотность тока 3—6 А/дм², напряжение 6—12 В, реверсирование постоянного тока; соотношение катодного и анодного периодов обработки

ТАБЛИЦА 4.31

**СОСТАВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ
УГЛЕРОДИСТЫХ, СРЕДНЕ- И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ
И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ**

Раствор	Кислота серная	Кислота соляная	Кислота фто- рстоводород- ная	Натрия хлорид	Железа суль- фат (христал- логидрат)	Железа хлорид (христалло- гидрат)	Режим обработки	
							плот- ность тока, А/дм ²	темпе- ратура, °С
1	200—250	—	—	20—25	1—2	—	3—7	18—40
2	—	300—350	0,2—0,3	—	—	—	3—7	18—40
3	—	8—10	—	40—50	—	140—150	3—7	18—40
4	10—20	—	—	40—50	200—250	—	3—7	18—40
5	80—100	—	—	10—15	—	—	3—7	18—40
6	15—20	35—40	—	—	—	—	3—7	18—40
7	45—50	25—30	—	15—20	—	—	5—7	—

Примечания: 1. Растворы 1, 3, 4, 7 применяют для травления углеродистых сталей.

2. Раствор 2 применяют для травления кремнистых сталей.

3. Растворы 3 и 4 пригодны для травления деталей простой конфигурации при $D_a = 3—5$ А/дм². Раствор 3 рекомендуется для травления деталей с тонким слоем окислов.

4. Раствор 5 применяют для травления высоколегированных сталей.

6. Раствор 6 применяют для травления среднелегированных сталей.

7. Раствор 7 применяют для катодного травления деталей без наводороживания. В этом случае в качестве анода используют кремнистый чугун или сплав свинца с 10—15 % Sb. Если анодом служит чугун, то вместе с ним на анодную штангу заешивают полоски из свинца, площадь которых составляет 2—3 % от общей площади анодов. В процессе электрохимического травления на очищенных от окислов участках металла осажается свинец, защищающий металл от воздействия травильного раствора.

4 : 4; температура комнатная. Выгрузка деталей из ванны производится в анодный период.

Повышение плотности тока до 15—25 А/дм² и температуры до 50—70 °С ускоряет процесс электрохимической обработки. Одним из электродов служит армко-железо.

Увеличение концентрации щелочи в этом электролите улучшает качество очистки поверхности обрабатываемого металла; триэтанолamina приводит к пенообразованию и возможному накоплению выделяющихся в процессе электролиза водорода и кислорода.

Электролит работает эффективно до снижения исходной концентрации компонентов на 40 %.

При накоплении примесей железа в виде шлама раствор отстаивают и декантируют. При накоплении примесей железа и цинка раствор регенерируют, осажая металл на катоде при плотности тока 3—4 А/дм².

При обработке деталей с толстым слоем окалина и необходимости ускорить процесс ее удаления при низкой плотности тока в раствор добавляют 20—30 г/л цианида натрия. В этом случае достигается высокое качество очистки и предотвращается перетравливание металла.

Термическую окалину и литейные шлаки можно удалять в расплаве щелочей, в частности в смеси, содержащей 70—80 %

едкого натра и 20—30 % едкого кали, при 350 °С и плотности тока 5—10 А/дм². Электролиз ведут при реверсировании постоянного тока с одинаковыми периодами (3—5 мин) и общей продолжительности процесса 15—30 мин.

Чугунное литье обрабатывают в расплаве едкого натра и хлорида натрия (массовая доля соответственно 93 и 7 %) при температуре 420—480 °С и плотности тока 5—8 А/дм². Продолжительность катодного и анодного периодов 5 и 5 мин. Обработку начинают на катоде.

4.22. СНЯТИЕ ТРАВИЛЬНОГО ШЛАМА [4.25; 4.44]

На поверхности деталей из черных металлов, алюминия и его сплавов и некоторых других металлов при травлении образуется и удерживается шлам, который не растворяется и плохо смывается

ТАБЛИЦА 4.32

РАСТВОРЫ ДЛЯ СНЯТИЯ ТРАВИЛЬНОГО ШЛАМА

Обрабатываемые металлы	Номер раствора	Раствор		Режим обработки	
		компоненты	количество, г/л	температура, °С	продолжительность, мин
Сталь углеродистая	1	Кислота азотная техническая Кислота серная техническая	70—80 80—100	15—30 —	До 5 с —
	2	Натр едкий технический марка ТР	50—100	50—80	1—3
Сталь углеродистая средне- и низколегированная, коррозионностойкая; медь и ее сплавы	3	Кислота серная техническая	5—30	15—30	5—10
		Ангидрид хромовый технический	70—120	—	—
		Натрия хлорид	3—5	—	2—5 с для меди и ее сплавов
Сталь коррозионностойкая	4	Кислота азотная техническая	350—400	15—30	1—20
		Кислота фтористоводородная техническая	4—5	—	—
Алюминий и его деформируемые сплавы	5	Кислота азотная техническая	300—400	15—30	1—10
Кремнистые литейные алюминиевые сплавы	6	То же	450—650	15—35	0,2—1,0
		Кислота фтористоводородная техническая	80—120	—	—
Алюминий и его сплавы	7	Кислота серная техническая	8—12	15—30	3—5
		Ангидрид хромовый технический	90—100	—	—

Примечания: 1. Электрохимическую обработку в растворе 2 проводят на аноде при плотности тока 5—10 А/дм² (напряжение источника тока 12 В). Катоды стальные.
2. После обработки в растворе 3 детали освещают в соляной кислоте в течение 1—3 мин. Не допускается применять хлорид натрия.
3. Раствор 6 допускается применять для алюминия и его деформируемых сплавов.
4. Раствор 7 применяют для сварных деталей с негерметизированным швом.

при последующей промывке в воде. Количество шлама, образующегося на поверхности черных металлов, находится в зависимости от содержания в них углерода.

В случае низкоуглеродистой стали шлам состоит в основном из оксида Fe_3O_4 , нерастворимого в серной кислоте, но растворяющегося в соляной кислоте.

При высоком содержании углерода в стали шлам состоит из высокодисперсного железа и карбида Fe_3C , нерастворимого в серной и в соляной кислотах.

На поверхности закаленной стали образуется шлам, состоящий в основном из карбида Fe_3C . Его удаляют в смеси концентрированных серной и азотной кислот или в растворе, содержащем серную кислоту и хромовый ангидрид.

Концентрированные кислоты применять для снятия травильного шлама крайне нежелательно, так как это влечет за собой загрязнение окружающей среды. Кроме того, в этом случае не обеспечивается выполнение требований безопасности.

Травильный шлам может быть удален последовательным погружением деталей без промежуточной промывки вначале в раствор окислителя (нитрита натрия, персульфата аммония), а затем в раствор кислоты [4.30].

В табл. 4.32 приведены характеристики растворов для снятия травильного шлама и режимы обработки.

4.23. ТРАВЛЕНИЕ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ **[4.13—4.20; 4.48]**

Травлением в ультразвуковом поле удаляют различные загрязнения, окалину, ржавчину с поверхности особо сложных, мелких, а в некоторых случаях и крупногабаритных изделий, к которым предъявляются особо высокие требования в отношении надежности очистки.

Достоинства ультразвукового травления, помимо высокого качества получаемой поверхности, — интенсификация процесса травления; снижение расхода химикатов; уменьшение водородной хрупкости.

Ультразвуковое травление протекает с максимальной скоростью в менее концентрированных растворах. Температура раствора не оказывает существенного влияния, как при обычном травлении.

Введение в раствор серной кислоты около 5 % хлорида натрия сокращает процесс травления в 2—2,5 раза. Оптимальный раствор имеет следующий состав: 100 г/л серной кислоты (1,84), 50 г/л хлорида натрия. Температура раствора 50—60 °C.

При ультразвуковом травлении в соляной кислоте максимальная скорость травления достигается при концентрации кислоты 12 %; при обычном травлении без наложения ультразвука требуется 15 %-ная концентрация.

Хорошие результаты получают при комбинированном травлении. Вначале детали подвергают обычному кратковременному травлению в серной (или соляной) кислоте для разрыхления окалины. Разрыхленный слой окалины удаляют ультразвуковой обработкой в воде. При комбинированном травлении наводороживание деталей сводится к минимуму, однако чистота поверхности деталей при непосредственном ультразвуковом травлении значительно выше.

Оптимальным для ультразвукового травления является раствор 10 %-ной серной кислоты с добавкой 3—4 % хлорида натрия.

Травление в ультразвуковом поле ведут при такой его интенсивности, которая обеспечивает возникновение кавитации; возрастание ее свыше 2 Вт/см² считается нецелесообразным.

В табл. 4.33 приведены характеристики серийно выпускаемых ультразвуковых ванн, а в табл. 4.34 — характеристики ультразвуковых генераторов.

4.24. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ТРАВЛЕНИЯ [4.25]

Снятие продуктов коррозии с поверхности деталей, имеющих точные размеры, производят травильно-защитными растворами (ТЗР) — см. табл. 4.35. Продолжительность удаления продуктов коррозии в этих растворах 1—5 мин, при этом на очищенной поверхности образуется защитная пленка.

Используют также раствор следующего состава: 200—250 г/л хромового ангидрида, 60—90 г/л ортофосфорной кислоты (плотность 1,7). Температура раствора 70—90 °С. Продолжительность 20—60 с.

В тех случаях, когда детали с точными размерами или инструмент в раствор загружать нельзя, применяют местное удаление продуктов коррозии в 10 %-ном растворе цитрата аммония.

Для занижения размеров деталей, в том числе резьбовых крепежных деталей, предназначенных к последующему гальваническому покрытию, их загружают вместе с полирующим материалом (фарфоровый или фаянсовый бой или шарики диаметром 2—5 мм) в соотношении 3 : 1. При этом применяют раствор сульфата меди, которым заполняют барабан или колокол на $\frac{2}{3}$ объема.

Обработка поверхности деталей основана на стравливании металла (железа) в растворе сульфата меди вследствие контактного обмена. В результате на очищенной поверхности осаждается рыхлая медь, слабо сцепленная с металлом.

Частота вращения барабана 20—40 об/мин, продолжительность обработки 20—30 мин. Одновременно с химическим растворением железа вследствие контактного обмена при вращении барабана происходит механическое удаление меди, контактно выделившейся на стальных деталях (вследствие взаимного трения деталей, а также трения деталей с фарфоровым наполнителем). Данный

ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВАНН

Ванна	Марка генератора	Марка излучателя	Число излучателей	Потребляемая мощность, кВт	Емкость ванны, л	Размеры ванны, мм	Расход воды для охлаждения, л/мин		Расход воды в состоянии эксплуатации, м³/ч
							излучателей	ванны	
УЗВ-15М	УЗГ-2,5М	ПМС-6-22	1	2,5	35	400×400×300	3	6	350
УЗВ-16М	УЗГ-6М	ПМС-6-22	2	5,0	80	700×400×300	6	8	750
УЗВ-17М	УЗГ-10	ПМС-6-22	3	7,5	120	1100×450×300	9	9	950
УЗВ-18М	УЗГ-10-22	ПМС-6-22	4	10,0	150	1400×450×300	12	10	130
ВМ-6	УЗМ-1,5	—	1	1,5	6	200×200*	—	—	—
ВМ-10	УЗМ-1,5	—	1	1,5	10	250×250*	—	—	—
ВМ-40	УЗМ-1,5	—	1	1,5	40	350×430*	—	—	—
ВМ-100	УЗМ-3	—	2	3,0	100	550×400×580	—	—	—
ВМ-400	УЗМ-10	—	6	10	400	1440×520×600	—	—	—

Примечание. Звездочкой отмечен диаметр.

ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Генератор	Мощность, кВт		Частота, кГц	Марка генераторной лампы	Тип преобразователя	Размеры
	потребляемая	выходная				
УЗГ-0,4	1	0,4	17—45	ГУ-34Б	—	422×410×437
УЗГ-2,5	5,5	2,7	18—22	ГУ-5А	ПМС-6М, ПМС-7	780×560×1400
УЗГ-6М	12,0	6,5	18—22	ГУ-5А	ПМС-6М	725×790×1715
УЗГ-10	15—20	8—9,5	18—24	ГУ-5К	ПМС-6М	840×840×1850
УЗГ-10-22	19	10	20,5—23,5	ГУ-10А	ПМС-6-22	780×836×1850
УЗМ-1,5	3,5	1,5	15—30	ГУ-80	—	600×600×1425
УЗМ-10	15,5	10	15—30	ГУ-5А	—	1240×990×2010

Компоненты травильно-защитного раствора (ТЗР)	Массовая доля, %	
	раствор 1	раствор 2
Кислота ортофосфорная (1,7)	40	30
Кислота соляная (1,19)	—	10
Калия перманганат (10 %-ный)	10	10
Монофосфат цинка	10	10
Ангидрид хромовый	10	10
Монофосфат алюминия	5	5
Метиловый спирт	20	20
Бутиловый спирт	5	5

метод не рекомендуется для занижения размеров резьбы более чем на 12 мкм.

Необходимое количество сульфата меди определяют по формуле $M = 0,42dSn$, где M — количество $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г; d — толщина занижаемого слоя стали (соответствующего слою гальванического покрытия), мкм; S — площадь поверхности одной детали, дм^2 ; n — общая загрузка деталей, шт.; 0,42 — переводный коэффициент.

По окончании процесса травления оставшуюся контактную медь с деталей удаляют в растворе, состоящем из 250—300 г/л хромового ангидрида и 100—120 г/л аммония сульфата. Продолжительность обработки 10—20 мин.

Химико-механическое снятие заусенцев на мелких деталях из меди и ее сплавов осуществляют в шестигранном перфорированном барабане, изготовленном из алюминия. Травление ведут в азотной кислоте (плотность 1,4) в течение 1,5—2 мин при непрерывном вращении барабана. После снятия заусенцев детали пассивируют в растворе хромового ангидрида с добавкой серной кислоты, погружая в этот раствор барабан вместе с деталями.

4.25. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФРЕЗЕРОВАНИЕ [4.25; 4.32; 4.33]

Химическое фрезерование состоит в том, что с незащищенной поверхности удаляют слой металла, глубина которого может быть задана. При необходимости таким способом получают сквозные отверстия, прорези и т. п. Химическим фрезерованием можно изготавливать также полосы, профили и другие детали переменного сечения. Для этого травимую заготовку равномерно с определенной скоростью погружают в раствор, а затем извлекают из него.

Химически фрезерованием можно получать также панели одинарной или двойной кривизны, монолитные панели с ребрами жесткости, криволинейные изделия с ребрами жесткости сложной конфигурации, которые невозможно получить другими методами.

Химическим и электрохимическим фрезерованием можно пользоваться для получения рельефных изображений, клеймения деталей, для изготовления печатных плат, интегральных схем, тонких пружин, сеток специального назначения и др.

При общем фрезеровании поверхность металла не защищают, и съем металла происходит равномерно со всей ее площади. При местном фрезеровании часть поверхности защищают от воздействия травильного раствора различными методами.

Если фрезерование проводят после фотохимического получения изображений на металле, то отдельные участки металла защищают от воздействия травителя в процессе фотопечати, подбирая соответствующий фоторезист.

Если изображение контура детали, по которому травится металл, наносится другим способом, то участки металла, не подлежащие травлению, защищают химически стойкими материалами. В качестве защитных материалов применяют накладные шаблоны (трафареты) из химически стойких материалов или химически стойкие лакокрасочные и другие материалы.

В слабощелочных и кислых растворах при температуре ниже 35°C устойчивы хлорвиниловый лак ХВЛ, эмали ХВ-1100, ПХВ-29; в кислых растворах ниже 80°C — нитроклей АК-20; в щелочных растворах — клей марок БФ-2 и БФ-4, лак АК-113Ф, неопреновый клей 88. В кислых и щелочных средах устойчив эпоксидный лак Э4100.

Для защиты алюминия и его сплавов в процессе обработки при комнатной температуре в 10—20 %-ном растворе едкого натра эффективны композиции, содержащие 100 г клея № 88, 90 г каолина и растворителя (смесь этилацетата и бензина при соотношении их 2 : 1). Растворитель вводят в композицию до необходимой консистенции. Такое защитное покрытие обеспечивает получение четких контуров при фрезеровании алюминия на глубину до 10 мкм.

Технико-экономическая эффективность химического и электрохимического фрезерования зависит от правильности подбора номенклатуры деталей, способа нанесения на металл изображения, качества изоляции отдельных его участков, не подлежащих травлению, и др.

В табл. 4.36 приведены характеристики различных защитных покрытий, применяемых при химическом фрезеровании.

Перспективный метод обработки алюминия — электрохимическое фрезерование в нейтральных растворах, в частности в 20 %-ном растворе хлорида натрия. Процесс ведут в проточном электролите при анодной плотности тока 20—25 А/дм² и напряжении 15—25 В. Скорость протока электролита в зоне анода (детали) 5—15 м/с. Шероховатость поверхности при этом виде обработки соответствует $R_z = 3,2 \div 1,6$ мкм.

В табл. 4.37 приведены составы растворов для химического и электрохимического фрезерования и режимы обработки.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ФРЕЗЕРОВАНИИ

Защитное покрытие	Способ нанесения	Число слоев покрытия	Расход на один слой покрытия, г/м ²	Толщина слоя покрытия, мм	Стойкость, ч	Фактор травления	Наибольшая глубина травления, мм	Метод удаления	Температурный режим травления, °С
Перхлорвиниловое	Распыление	4—7	320	150—250	4—6	3—8	2	Отслаивание	60—70
Полиамидное	»	3—4	250	200—250	10	3—6	4	»	80
Эмаль ХСЭ	Облив	1—2	70—100	80—100	16	2—4	6	»	80
	Кистью	4—5	125	100—140	20	1,2—1,8	20	Смывка	80

Примечание. При нанесении полиамидных покрытий с содержанием бихромата аммония и сушке покрытий при 80 °С в течение 2—3 ч фактор травления получают близким к единице.

ТАБЛИЦА 4.37

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФРЕЗЕРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Обрабатываемый металл	Раствор		Режим обработки		
	компоненты	количество, г/л	температура, °С	Анодная плотность тока, А/дм ²	скорость травления, мм/мин
Сталь углеродистая	Химическое фрезерование				
	Кислота серная	500—550	18—40	—	10—15
	Кислота соляная	40—50	18—40	—	10—15
	Кислота азотная	600—650	18—40	—	10—15
	Кислота соляная	250—300	18—40	—	8—10
Высоколегированная сталь	Железа хлорид	70—75	18—40	—	8—10
	Кислота азотная	400—450	18—40	—	8—10
	Кислота соляная	45—50	35—45	—	10—15
	Кислота фосфорная	20—25	35—45	—	10—15
	Железа хлорид	40—50	35—45	—	10—15

Обрабатываемый металл	Раствор		Режим обработки		
	компоненты	количество, г/л	температура, °С	Анодная плотность тока, А/дм ²	скорость травления, мм/мин
Цинк Медь и ее сплавы	Кислота соляная	100—150	18—40	—	20—25
	Железа хлорид	75—80	18—40	—	20—30
Никель Хром	Кислота соляная	5—8	—	—	—
	Меди хлорид	200—250	18—40	—	20—25
	Железа хлорид	550—600	35—45	—	10—20
	Кислота азотная	200—250	60—70	—	5—10
	Железа хлорид	600—650	35—45	—	15—20
Титан	Кислота соляная	150—200	—	—	—
	Кислота фтористоводородная	100—150	20—60	—	3—5
	Кислота серная	100—200	—	—	—
Алюминий и его сплавы типа АМг, АМц	Натр едкий	100—200	60—80	—	15—25
	Железа хлорид	120—180	18—45	—	15—25
	Кислота соляная	300—400	18—50	—	30—50
Сплавы магния типа МА2, МА5, МЛ5	Кислота азотная	50—60	—	—	—
	Кислота серная	100—150	18—40	—	10—20
	Ингибитор ПБ-5	5—10	—	—	—
<i>Электрохимическое фрезерование</i>					
Сталь	Натрия хлорид	150—200	18—40	5—10	—
	Железа хлорид	70—80	18—25	1,5—2,0	—
	Хромовый ангидрид	300—350	18—25	3—5	—
	Аммония сульфат	10—15	—	—	—
	Аммония хлорид	180—200	18—25	3—5	—
Алюминий и его сплавы типа АМг, АМц	Натрия хлорид	130—150	—	—	—
	Кислота соляная	150—200	18—25	5—10	—
	Аммония хлорид	180—200	—	—	—
	Кальция хлорид	180—200	—	—	—
	Кислота фосфорная	400—500	18—25	10—20	—
	Натрия хлорид	70—80	—	—	—

4.26. АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ [4.12; 4.25; 4.30; 4.31; 4.32]

Активация — процесс удаления химическим или электрохимическим способом тончайших пленок оксидов, образующихся на поверхности деталей, перед загрузкой их в гальваническую ванну или при временном хранении и транспортировке. В процессе активации поверхность металла слегка подтравливается, благодаря чему выявляется кристаллическая решетка.

Способ активации выбирают в зависимости от свойств металла, а также от последующей технологической операции.

Химическую активацию черных металлов проводят 5—10 %-ным раствором серной или соляной кислоты или в смеси, состоящей из 3—5 % каждой. Высококремнистые стали можно активировать в 0,5—1,0 %-ном растворе фтористоводородной кислоты.

Хромоникелевые стали (типа 12Х18Н9Т) обладают высокой пассивностью. Активируют их в смеси кислот и солей химическим и электрохимическим методами.

Перед серебрением для химического активирования в ряде случаев используют раствор состава: 100 г/л азотной кислоты и 30 г/л бифторида калия. Продолжительность травления 20—30 мин. Последующая катодная обработка в растворе из 80 г/л хлорида никеля и 40 г/л соляной кислоты.

Анодное активирование в 10—15 %-ной серной кислоте в течение 1—2 мин при плотности тока 10—25 А/дм² также дает хорошие результаты.

Эффективно катодное активирование в 15—20 %-ной соляной кислоте в течение 20—30 с при плотности тока 8—10 А/дм² коррозионностойкой стали и никелевых сплавов (например, пермалоя).

При осаждении на детали из стали 20 медного покрытия из пиррофосфатного электролита активирование проводят в смеси кислот. Объемная доля азотной кислоты 40 %, фосфорной 40 %, серной 20 %.

Для активирования поверхности деталей из меди и медных сплавов используют 0,5—1 %-ный раствор соляной кислоты или смесь соляной (30—50 г/л) и серной (30—50 г/л) кислот.

Химическое или электрохимическое активирование меди и ее сплавов проводят также в цианиде калия или натрия (3—5 %-ный раствор). При электрохимическом активировании в раствор добавляют 20—30 г/л карбоната натрия. Плотность тока 3—5 А/дм². Следует отметить, что активирование в цианидном растворе можно применять лишь в тех случаях, когда покрытие также наносят из цианидных электролитов.

После активации детали быстро и тщательно промывают в проточной воде. Особенно тщательную промывку проводят после активации в цианидных растворах.

Цинк, свинец активируют в 3—5 %-ном растворе азотной кислоты.

Серебро и покрытия из него перед палладированием или родированием активируют в растворе серной кислоты.

Активацию алюминиевых деталей, изготовленных по 1-, 2- и 3-му классам точности, проводят в растворе серной кислоты (20—30 г/л).

В табл. 4.38 приведены составы растворов для химической активации и режимы обработки.

4.27. ПАССИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ [4.12; 4.25; 4.30; 4.31; 4.32; 4.44]

Перед нанесением покрытий необходимо удалять оксидные пленки, иначе не может быть обеспечена достаточная прочность сцепления покрытий с поверхностью, на которую покрытие наносится. Однако в ряде случаев для достижения этих же целей можно применять пассивирование поверхности. Обязательное условие при этом — получение на поверхности тончайшей пассивной пленки определенной структуры и пористости. Такие пленки не только не ухудшают, но даже повышают сцепление с обрабатываемой поверхностью и снижают пористость покрытий.

В процессе электролиза пассивная пленка восстанавливается и поверхность покрываемой детали становится очень активной. В результате на этой поверхности осаждается имеющее мелкокристаллическую структуру покрытие, прочно сцепленное с покрываемой поверхностью. Прочное сцепление, например, свинцовых покрытий со стальной поверхностью обеспечивается в нитратных электролитах после предварительной пассивации в бихромате калия.

Анодную пассивацию стальных поверхностей перед нанесением покрытий проводят в растворах: 1) 700—800 г/л серной кислоты, 20—30 г/л бихромата калия; 2) 700—800 г/л серной кислоты; 3) смесь концентрированных серной и фосфорной кислот в соотношении 1 : 1 (по объему). Анодная плотность тока в первых двух растворах 10—15 А/дм², в последнем растворе в начале электролиза 15—30 А/дм², далее через несколько секунд ток быстро падает, а напряжение повышается до 10—15 В и сталь пассивируется. Бурное выделение кислорода на аноде свидетельствует об окончании процесса пассивации. Не допускается в процессе эксплуатации электролиты разбавлять водой. Не допускается также попадание в растворы ионов хлора.

Детали из меди и сплавов перед осаждением покрытий из цианидных электролитов пассивируют анодной обработкой (плотность тока 3—5 А/дм²) в электролите из 30—40 г/л цианида и 20—30 г/л карбоната калия в течение 0,5—1 мин.

СОСТАВ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Обрабатываемый металл (назначение варианта операции)	Раствор			Режим обработки	
	номер	компоненты	количество г/л	темпера- тура, °С	продолжи- тельность, с
Сталь углеродистая, низколегированная и коррозионно-стойкая, чугуны, кованые, медь и ее сплавы, никель и его сплавы, подкоррозийные медные и никелевые по- крытия (подготовка к покрытию)	1	Кислота соляная техническая	50—100	15—30	15—45
	2	Кислота серная техническая	50—100	15—30	15—60
	3	То же	25—50	15—30	5—10
Сталь цементуемая и рессорно-пру- жинные (подготовка к покрытию)	4	Кислота соляная синтетическая техническая Уротропин технический	50—100 40—50	15—30	15—60
	5	Кислота серная техническая	30—80	15—30	10—15
Цинковые сплавы (подготовка к покры- тию)	6	Кислота серная техническая	5—15	15—30	3—5
Медь и ее сплавы, медные и латунные по- крытия (перед серебрением и золочением в цианидном электролите)	7	Калий цианид технический	30—50	15—30	5—15
Медь и ее сплавы, медные покрытия (перед меднением и никелированием в сульфатных электролитах)	8	Кислота серная техническая	5—30	15—30	0,5—3,0

Обрабатываемый металл (назначение варианта операции)	Раствор			Режим обработки	
	номер	компоненты	количество г/л	темпера- тура, °С	продолжи- тельность, с
Серебро и его сплавы (перед палладиро- ванием, родированием, золочением)	9	Кислота серная техническая	50—100	15—30	30—60
Никель и никелевые покрытия (перед палладированием, золочением, серебре- нием, родированием)	10	Кислота соляная синтетическая техническая	0,2	15—30	15—30
		Кислота азотная техническая Кислота уксусная	28—38 50—58		
То же	11	Кислота соляная синтетическая техническая	300—350	15—30	30—60
Титан и его сплавы (перед нанесением никелевых покрытий химическим и элек- трохимическим способом)	12	Никеля хлорид Кислота соляная синтетическая техническая Аммония фторид	100—220 100—150 20—40	20—60	До бурного выделения водорода

Примечания: 1. Допускается увеличивать продолжительность обработки.

2. В раствор 1 при активации высококремнистых сталей ($\geq 2\%$ Si) добавляют до 100 г/л фтористоводородной кислоты. Для меди и ее сплавов допускается увеличение продолжительности обработки.

3. Для меди и ее сплавов допускается увеличение продолжительности обработки в растворе 2.

4. Раствор 3 применяют для коррозионностойкой стали. Никель и никелевые покрытия в растворе не обрабатывают. Для меди и медных сплавов допускается увеличение продолжительности обработки.

5. В растворе 4 допускается обрабатывать стали всех марок. Раствор применяют через 24 ч после добавления уротропина.

6. Раствор 12 применяют после предварительного обезжиривания и травления в растворе 40 %-ной серной кислоты при температуре 80 °С в течение 30 мин или в растворе 35 %-ной соляной кислоты при температуре 60 °С в течение 20 мин.

Эффективные результаты получаются при анодном оксидировании алюминия и его сплавов и последующем нанесении покрытий.

Пассивирование стали применяют также после травления для межоперационной защиты перед механической обработкой (шлифованием и др.). Для этих целей применяют раствор из 8 ± 3 г/л нитрита натрия, 3 ± 1 г/л карбоната натрия; температура раствора $65\text{--}75^\circ\text{C}$, продолжительность обработки $0,5\text{--}1$ мин.

Детали из легированных сталей пассивируют в растворах азотной кислоты (плотность 1,4) с концентрацией 400 ± 100 г/л для хромоникелевых сталей, 275 ± 5 г/л для хромистых сталей.

Процессы проводят при температуре $24\text{--}55^\circ\text{C}$; продолжительность обработки $15\text{--}20$ мин.

4.28. ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ

Достоинство химического полирования состоит в том, что при этом методе нет необходимости в специальных источниках тока, плотных контактирующих приспособлениях для монтажа деталей, обеспечивается полирование деталей самой различной сложности и габаритов. Процесс отличается простотой и не требует капитальных затрат.

Недостатки метода: непродолжительный срок службы раствора, трудность его корректирования и регенерации, вредность процесса, меньшая отражательная способность поверхности по сравнению с электрополированной.

Химическое полирование широко применяют для декоративной обработки деталей из меди и ее сплавов (в том числе бериллиевой бронзы), алюминия и его сплавов (марок АД1, АМг05, АМг, АМц и др.), коррозионностойких сталей (12Х18Н9Т и др.) [4.24].

Непосредственным результатом химического полирования является получение блестящей поверхности полируемого металла и повышение качества на 1—2 класса.

Существует много рецептов растворов для химического и электрохимического полирования. Однако при выборе раствора (электролита) следует всегда учитывать природу металла, состояние его поверхности, требования, предъявляемые к металлу (изделию), экономические соображения, а также требования к электролитам с точки зрения охраны окружающей среды.

В табл. 4.39 приведены составы растворов для химического полирования и режимы обработки.

4.29. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ

Процесс электрохимического полирования заключается в анодном растворении микровыступов поверхности металла в электролите при наложении постоянного тока. В результате анодной обработки удаляется наружный деформированный слой металла,

СОСТАВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ И РЕЖИМ ОБРАБОТКИ

Обрабатываемый металл	Раствор			Режим обработки	
	но- мер	компоненты	количество, г/л	темпера- тура, °С	продолжа- тельность, мин
Медь и ее сплавы	1	Кислота ортофосфорная термическая Кислота азотная техническая Кислота уксусная ледяная	935—950 280—290 250—260	15—30	1—6
Медь и ее сплавы, в том числе бериллиевые бронзы	2	Кислота ортофосфорная термическая Калия нитрат	1300—1400 450—500	90—100	0,5—2,0
Алюминий высокой чистоты и сплавы АМг5	3	Кислота ортофосфорная термическая Кислота серная техническая Кислота азотная техническая	1300—1400 200—250 110—150	100—110	2,5—4,0
Алюминиевые сплавы марки АМг	4	Натрийкарбоксиметилцеллюлоза техни- ческая Кислота ортофосфорная	~0,8 1500—1600	65—75	До 5,0
Алюминий и его деформируе- мые сплавы марок АД1, АМг, АМц	5	Кислота азотная техническая Кислота ортофосфорная термическая Кислота щавелевая техническая	60—80 840—860 45—55	60—80	До 1
Сталь коррозионностойкая ма- рок 12Х18Н9Т, 12Х17 и др.	6	Кислота серная техническая Кислота азотная техническая Кислота соляная синтетическая техни- ческая Краситель оранжевый 2Ж	350—430 35—50 20—40 20—25	65—75	2—10

Примечания: 1. В растворе 3 допускается исключить или заменить натрийкарбоксиметилцеллюлозу сульфатом железа. Допускается уменьшить продолжительность обработки.
 2. В растворе 4 допускается заменить азотную кислоту 86—100 г/л нитрата аммония. В этом случае температуру повышают до 96—100 °С.
 3. Раствор 5 применяют для получения полублестящей поверхности с шероховатостью 7-го класса.

ТАБЛИЦА 4.40
СОСТАВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Обрабатываемый металл	Раствор		Режим обработки			
	но- мер	компонент	количество, г/л	темпера- тура, °С	анодная плотность тока, А/дм²	продолжи- тельность, мин
Стали углеродистые и среднелегированные, коррозионностойкие, алюминий и его сплавы	1	Кислота ортофосфорная термическая Ангидрид хромовый технический	500—1110 30—80	60—80	15—80	1—10
	2	Кислота серная техническая Кислота ортофосфорная термическая	250—550 1460—1480	60—80	20—150	0,5—15,0
	3	Ангидрид хромовый Кислота ортофосфорная термическая	160—185 950—1050	60—80	10—100	1—5
Сталь марки 12Х18Н9Т	4	Кислота серная техническая Кислота ортофосфорная термическая	150—300 730—900	60—80	20—50	3—5
То же и алюминий и его сплавы		Кислота серная техническая Триэтанолламин	580—725 4—6			
	5	Катапин БПВ Кислота ортофосфорная термическая Ангидрид хромовый технический	0,5—1,0 850—900 100—150	30—40	20—50	0,5—5,0

П р и м е ч а н и я: 1. Номинальное напряжение источника тока 12—18 В, кроме раствора 4. Отклонение от выбранной плотности тока не должно быть более $\pm 10\%$.
 2. Плотность тока и продолжительность обработки отрабатывают опытным путем в зависимости от формы и размеров деталей, шероховатости поверхности и требований к внешнему виду (кроме раствора 5).
 3. Обработку алюминевых сплавов в растворе 1 проводят с перерывами в подаче тока на 30 с через каждые 5 с обработки. При обработке алюминия и его сплавов плотность тока примерно 5 А/дм².
 Для коррозионностойких сталей допускается снижение концентрации ортофосфорной кислоты в растворе 1 до 600 г/л. Катоды: сталь марки 12Х18Н9Т, свинец.
 4. Обработку алюминевых сплавов в растворе 2 проводят с перерывами в подаче тока 30 с через каждые 5 с обработки. Применяют для деталей с допусками размером по 8—10-му качеству. Катоды: сталь марки 12Х18Н9Т, алюминий.
 5. При полировании в растворе 3 катоды из стали марки 12Х18Н9Т.
 6. Обработку алюминевых сплавов в растворе 4 проводят с перерывами в подаче тока на 30 с через каждые 5 с обработки. Допускается заменять каталин БПВ на каталин В-300. Катоды — сталь марки 12Х18Н9Т, алюминий.
 7. Обработку бронз в растворе 5 проводят при 15—30 °С. Катоды: медь, свинец.

поверхность которого становится однородной и гладкой, снижается пористость покрытий, повышается отражательная способность основного металла и покрытий, улучшается качество готовых изделий.

Электрохимическим полированием производят обработку металлических изделий перед нанесением покрытий, гальванических покрытий, деталей с незначительно завышенными размерами для уменьшения этих размеров; деталей с целью удаления заусенцев, для заточки игл и т. д. Электрохимическое полирование находит также широкое применение в металлографии, медицинской промышленности, приборостроении и для других специальных целей.

Для получения полированных деталей с высоким качеством отделки нужна тщательная предварительная подготовка, так как дефекты, не видимые даже вооруженным глазом (незначительные пятна, царапины, незначительные риски), электрохимическим полированием четко выявляются на поверхности металла.

Наибольшее распространение в отечественной промышленности из применяемых электролитов нашли электролиты на основе фосфорной и серной кислот [4.35; 4.43]. Введение в электролит 5—25 % хромового ангидрида расширяет возможность их применения и улучшает качество полирования.

Для электрохимического полирования сталей некоторых марок и алюминия в раствор вводят ингибиторы.

Перспективным направлением для разработки новых электролитов, усовершенствования имеющихся и их широкого применения является использование добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4.37; 4.39].

ПАВ влияют на образование вязкой пленки, активирование и пассивирование анодного растворения металла при различных потенциалах, на физико-химические свойства электролитов, которые можно изменять в заданном направлении, на механизм и кинетику процесса электрохимического полирования. Применение биологически мягких (нестойких) ПАВ облегчает решение проблем токсичности, обезвреживания и экологии.

Применение ПАВ в качестве добавок в электролиты электрохимического полирования способствует широкому использованию данного метода для обработки самых различных изделий — от корпусов искусственных клапанов сердца до труб для атомной энергетики.

Состав растворов для электрохимического полирования различных металлов и сплавов и режимы обработки приведены в табл. 4.40 [4.49].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 4.1. Казлов Ю. С., Кузнецов О. К., Тельнов А. Ф. Очистка изделий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1982. 262 с.
- 4.2. Поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. Абрамзона А. А. и Гаевского Г. М. Л.: Химия, 1979. 376 с.

- 4.3. Бронин Ф. А., Чернов А. П. Ультразвуковая очистка деталей во фреоновых композициях. М.: Машиностроение, 1978. 48 с.
- 4.4. Кост О. А. Мойка изделий трихлорэтиленом и другими хлорированными растворителями. Таллин: ИНТИ, 1969. 92 с.
- 4.5. Крутой Е. Б., Некрич М. И. Техника мойки изделий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1969. 240 с.
- 4.6. Беренсон С. П. Химическая технология очистки деталей внутреннего сгорания. М.: Транспорт, 1968. 268 с.
- 4.7. Гетманский И. К., Гаевой Г. М., Бобко М. Н. // Нефтехимпереработка и нефтехимия. 1979. № 9. С. 34—36.
- 4.8. Пожаробезопасные технические моющие средства: Каталог. М.: Машиностроение, 1983. 32 с.
- 4.9. Лисовская Э. П., Попилов Л. Я. Физико-химические методы очистки поверхности деталей и изделий в судостроении. Л.: Судостроение, 1978. 200 с.
- 4.10. Маркина М. В., Миронова И. П., Нечесова Э. П. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. № 1. С. 55—56.
- 4.11. Гарбер М. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25, № 2. С. 129—137.
- 4.12. Барт Д., Мудрох О. Технология химической и электрохимической обработки поверхности металлов: Пер. с чешского. М.: Машгиз, 1961. 712 с.
- 4.13. Спринг С. Очистка поверхности металлов: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 350 с.
- 4.14. Попилов Л. Я. Справочник по электрическим и ультразвуковым методам обработки металлов. М.: Машгиз, 1963. 479 с.
- 4.15. Келлер О. К., Кротыш Г. С., Лубяницкий Г. Д. Ультразвуковая очистка. Л.: Машиностроение, 1977. 184 с.
- 4.16. Ультразвуковая технология/Под ред. Аграната Б. А. М.: Металлургия, 1974. 504 с.
- 4.17. Гинберг А. М., Федотова Н. Я. Ультразвук в машиностроении. М.: Металлургия, 1969. 208 с.
- 4.18. Гинберг А. М. Ультразвук в химических и электрохимических процессах машиностроения. М.: Машгиз, 1962. 136 с.
- 4.19. Розенберг Л. Д. Физические основы ультразвуковой технологии. М.: Наука, 1970. 688 с.
- 4.20. Розенберг Л. Д. Применение ультразвука. Л.: Изд-во АН СССР, 1957. 106 с.
- 4.21. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 296 с.
- 4.22. Тарасов В. Г. // Экономика, проектирование и организация гальванических цехов. Л.: ЛДНТП, 1981. С. 44—48.
- 4.23. Лошкарев М. А., Марьяскин Ю. Б., Куприн В. П. // Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1980. С. 10—14.
- 4.24. Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1976. 205 с.
- 4.25. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
- 4.26. Непомнящая Р. И., Зерев К. Г. // Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1980. С. 34—36.
- 4.27. Путилова И. Н., Базин С. А., Баранник В. П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Госхимиздат, 1958. 184 с.
- 4.28. Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М.: Химия, 1984. 248 с.
- 4.29. Гинберг А. М. Технология гальванотехники. М.: Судпромгиз, 1960. 280 с.
- 4.30. Каданер Л. И. Гальваностегия. Киев: Техніка, 1964. 311 с.
- 4.31. Каушпедас Э. П., Болчуняйте Б. В. // Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. Л.: ЛДНТП, 1980. С. 67—70.
- 4.32. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1983. 104 с.
- 4.33. Московкин Л. Н., Ошарин В. И. Фотохимическое фрезерование. М.: Машиностроение, 1978. 93 с.

- 4.34. *Сциборский Н. Б., Солюс М. Г., Раг В. Ф.* Справочное руководство по гальванотехнике: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1969. 416 с.
- 4.35. *Богоявленская Н. В.* Электрохимическая обработка труб. М.: Машиностроение, 1970. 135 с.
- 4.36. *Богоявленская Н. В., Черненко Е. К., Шестопалова А. А. и др.* // Процессы обработки труб/МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1977. № 2. С. 48—54.
- 4.37. *Липкин Я. Н., Штанько В. М.* Химическая и электрохимическая обработка стальных труб. М.: Металлургия, 1982. 255 с.
- 4.38. *Тегарт В. П.* Электрохимическое и химическое полирование металлов: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1957. 180 с.
- 4.39. *Штанько В. М., Карязин П. П.* Электрохимическое полирование металлов. М.: Металлургия, 1979. 166 с.
- 4.40. *Щиголов Н. В.* Химическая и электрохимическая полировка металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 186 с.
- 4.41. *Жаке П.* Электрохимическое полирование. М.: Metallurgizdat, 1959. 76 с.
- 4.42. *Лайнер В. И.* Электрохимическая полировка и травление металлов. М.: Машгиз, 1947. 243 с.
- 4.43. *Попилов Л. Я.* Технология электрополирования металлов. М.: Машгиз, 1953. 254 с.
- 4.44. *Каданер Л. И.* Справочник по гальваниостегии. Киев: Техніка, 1976. 253 с.
- 4.45. *Макарова Н. А., Лебедева М. А., Небокова В. Н.* Металлопокрытия в автомобилестроении: Справочное пособие. М.: Машиностроение, 1977. 293 с.
- 4.46. *Гриликес С. Я.* // Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1980. С. 47—50.
- 4.47. *Тыр С. Г., Васильева И. В., Бовина Л. А. и др.* // Киев: Технология и организация производства. 1977. № 2. С. 62—64.
- 4.48. *Ультразвук/Под ред. И. П. Голяминой.* М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.

5

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

5.1. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ЦИНКОМ И КАДМИЕМ

5.1.1. СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Цинк — металл светло-серого цвета, атомная масса 65,4; валентность 2. Плотность цинка 7,13, температура плавления 419 °С. Твердость цинковых покрытий низка и колеблется от 0,4 до 2,0 ГПа в зависимости от природы электролита и условий осаждения. Удельное электросопротивление цинка $0,06 \cdot 10^{-8}$ мкОм·м. В сухом воздухе цинк и цинковые покрытия высокостойки, во влажном воздухе и пресной воде покрываются белой пленкой карбонатных и оксидных соединений, защищающих цинк от дальнейшего разрушения. Цинк быстро разрушается кислотами и концентрированными щелочами, легко реагирует с сероводородом и сернистыми соединениями. Стандартный потенциал цинка

равен $-0,76$ В. Цинковые покрытия защищают стальные изделия от коррозии электрохимически.

Цинковые покрытия применяются:

1) для покрытия резьбовых деталей при работе в легких (толщина покрытий $3-6$ мкм), средних и жестких (толщина покрытий $9-12$ мкм) условиях эксплуатации;

2) для покрытия деталей приборов, станков при работе в легких условиях эксплуатации (толщина $6-8$ мкм);

3) для защиты от коррозии разных деталей в средних условиях эксплуатации (толщина $15-18$ мкм);

4) для защиты от коррозии стальных изделий в жестких и очень жестких условиях эксплуатации (толщина покрытий от 24 до 42 мкм).

Кадмий — пластичный металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом, атомная масса $112,4$, валентность 2 . Плотность кадмия $8,6$; температура плавления 321°C . Микротвердость кадмиевых покрытий колеблется от $0,6$ до $1,5$ ГПа. Удельное электросопротивление кадмия $0,076$ Ом·мм. Стандартный потенциал кадмия равен $-0,4$ В.

Защитные свойства кадмиевых покрытий высокие в условиях воздействия атмосферы или жидкой среды, содержащей хлориды. Кадмиевые покрытия имеют низкую коррозионную стойкость в средах, содержащих органические кислоты и серу.

Кадмиевые покрытия применяют:

1) для покрытия пружин и крепежных деталей, работающих в легких и средних условиях эксплуатации (толщина покрытий $6-9$ мкм);

2) для покрытия деталей приборов, работающих в средних условиях эксплуатации (толщина покрытий $15-18$ мкм);

3) для покрытия деталей приборов, эксплуатирующихся в условиях морской атмосферы (толщина покрытий от 24 до 36 мкм).

5.1.2. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

В табл. 5.1 приведены скорости коррозии цинка и кадмия в промышленном, сельскохозяйственном, северном приморском районах и в г. Батуми.

В присутствии SO_2 скорость коррозии кадмия намного больше, чем цинка, а в присутствии анионов Cl^- скорость коррозии цинка в $\sim 1,6$ раза выше, чем кадмия. В условиях повышенной относительной влажности и температуры (тропические условия) цинк корродирует с более высокой скоростью, при этом образуются рыхлые продукты коррозии. В отличие от цинка кадмий имеет низкую скорость коррозии в тропических условиях.

Скорость коррозии цинка в воде при повышении ее температуры до 50°C резко увеличивается и достигает максимального значения при $65-70^\circ\text{C}$. Наличие максимума связано с образова-

ТАБЛИЦА 1.1

СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ЦИНКА И КАДМИЯ В РАЗЛИЧНЫХ
АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

Районы	Скорость коррозии, г/м ²		Концентрация	
	Zn	Cd	SO ₂ , мг/м ³	Cl ⁻ , мг/м ³
Москва (промышленный район)	17	49	0,19	0,10
Звенигород (сельскохозяйственный район)	7	10	0,01	0,02
Батуми	11	14	0,02	0,06
Северный приморский район	19	12	0,012	0,80

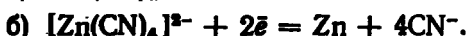
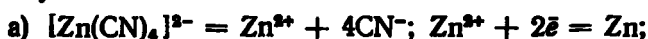
нием зернистой пленки. При 65—70 °С электродный потенциал цинка становится более положительным, чем стали.

Цинкование стальных деталей используют для защиты от коррозии в топливе; кадмированные изделия для работы в топливах и синтетических маслах не применяют. Кадмированные стальные детали в атмосферных условиях могут работать при температурах до 250 °С, а оцинкованные — до 300 °С.

5.1.3. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЦИНКОВАНИЯ И КАДМИРОВАНИЯ

Все электролиты подразделяют на простые и комплексные. К комплексным относят электролиты, в состав которых входят комплексные ионы $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(P_2O_7)]^{2-}$ и др.

Разряд комплексных ионов на катоде может происходить по двум механизмам:



Простые электролиты содержат гидратированные катионы $Zn^{2+} \cdot mH_2O$, разряд которых происходит на катоде $Zn^{2+} \cdot mH_2O + 2\bar{e} = Zn + mH_2O$.

Разряд комплексных ионов сопровождается большей катодной поляризацией, чем разряд простых катионов. Поэтому разряд на катоде комплексных ионов сопровождается измельчением покрытия и характеризуется большей рассеивающей способностью. У комплексных электролитов ниже выход металла по току. На аноде происходят процессы электрохимического растворения цинка и кадмия с образованием гидратированных катионов и комплексных анионов:



В состав растворов электролитов вводят поверхностно-активные вещества, которые повышают катодную поляризацию. ПАВ применяют также для получения блестящих покрытий.

5.1.4. ЦИНКОВАНИЕ

Для гальванического цинкования наиболее широко применяются сульфатные, фторборатные, хлораммонийные, цианидные, цинкатные и пирофосфатные электролиты.

Сульфатные электролиты (табл. 5.2)

ТАБЛИЦА 5.2

СОСТАВЫ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ
И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав, г/л:					
сульфат цинка	200—250	200—250	430—500	575—700	215—430
сульфат алюминия	20—30	25—30	25—30	25—30	25—30
сульфат натрия	50—100	—	—	—	50—100
борная кислота	—	25—30	—	—	—
декстрин	8—10	8—10	—	—	—
блескообразователь ДЦУ	—	0,5—1,0	—	—	—
У2	—	1,0—1,5	—	—	—
натриевая соль 2,6- или 2,7-нафталиндисульфокислоты	—	—	—	—	2—3
pH	3,6—4,4	4,0—4,2	3,8—4,4	3,5—4,5	3,8—4,4
Режим осаждения:					
температура, °С	15—30	15—30	15—30	40—50	15—30
катодная плотность тока, А/дм ²	1—4	1—3	8—10*	50—400 *	3—8

* При перемешивании.

Для стабилизации pH в кислые электролиты вводят сульфат алюминия, который гидролизуеться при $\text{pH} \geq 4,5$. В результате гидролиза устанавливается равновесие между сульфатом алюминия, гидроксидом алюминия и серной кислотой. В присутствии слабого основания $\text{Al}(\text{OH})_3$ соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ раствор обладает буферными свойствами. При введении сульфата алюминия катодная поляризация возрастает, в результате чего улучшается качество цинкового покрытия.

В качестве добавок используют декстрин, ДЦУ, У2 и др. Эти добавки увеличивают катодную поляризацию и улучшают структуру цинковых покрытий. Рассеивающая способность сульфатных электролитов невелика, что связано с небольшой катодной

поляризацией. Поэтому такие электролиты применяют для деталей простой конфигурации.

Электролит № 1 рекомендуется для покрытия деталей на подвесках, в барабанах и колоколах, а электролиты № 2 и 5 — для получения блестящих покрытий. Электролит № 3 используют для цинкования листового материала, а электролит № 4 — для цинкования проволоки и ленты; эти электролиты обеспечивают получение светлых мелкозернистых цинковых покрытий.

Выход по току при осаждении из сульфатных электролитов составляет 95—98 %.

Приготовление сульфатного электролита. Все компоненты, входящие в электролит, за исключением декстрина и блескообразующих добавок, растворяют в воде в отдельных емкостях при температуре воды 60—70 °С. После этого растворы заливают через фильтры в рабочую ванну. Декстрин растворяют в небольшом количестве воды при 60 °С и раствор выливают в рабочую ванну. Блескообразователи предварительно растворяют в воде или в электролите, после чего вводят в ванну.

Фторборатные электролиты

Состав, г/л:

цинка фторборат	250—300
аммония фторборат	25—30
аммония хлорид	25—30
солодковый корень (экстракт)	0,5—1,0
борфтористоводородная кислота	До pH = 1+2

Режим осаждения:

температура, °С	35—40
катодная плотность тока, А/дм ²	До 5

Рассеивающая способность этого электролита выше, чем сульфатных. Поэтому эти электролиты используются для покрытия деталей простой и средней конфигурации.

Выход металла по току составляет около 98 %.

Приготовление фторборатного электролита. Борфтористоводородную кислоту готовят путем введения в плавиковую кислоту необходимого количества борной кислоты. В борфтористоводородную кислоту вводят рассчитанные количества оксида цинка и гидроксида аммония. Затем вводят экстракт солодкового корня.

Хлораммонийные электролиты (табл. 5.3)

При взаимодействии оксида цинка и катионов Zn^{2+} образуются комплексные катионы. Константа нестойкости комплексного катиона $[Zn(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ и катиона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ мала, в результате катодная поляризация хлораммонийного электролита выше, чем сульфатного. Добавка тиомочевины к электролиту № 3 повышает перенапряжение водорода, и плотность тока возрастает до 11 А/дм². Хлораммонийные электролиты используют для покрытия деталей простой и средней конфигурации.

Выход по току составляет около 98 %.

ТАБЛИЦА 5.3

СОСТАВЫ ХЛОРАММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
сульфат цинка	80—100	—	120—140
оксид цинка	—	25—40	—
хлорид аммония	160—200	200—220	240—280
ацетат аммония	—	80—100	—
уротропин	—	20—25	—
диспергатор НФ (35 %)	—	6—8 мл/л	70—80 мл/л
ОС-20	—	4—5	—
тиомочевина	—	—	10—15
клей столярный	1—2	—	—
борная кислота	—	—	20—30
рН	5,8—6,5	7,5—8,2	4,5—6,0
Режимы осаждения:			
температура, °С	15—30	20—35	15—40
катодная плотность тока	0,8—1,5	1—3	До 11

Для получения блестящих покрытий в хлораммонийный электролит дополнительно вводят комплекс добавки Ликонда ZnSR-A, ZnSR-B, ZnSR-C:

Состав, г/л:	Подвесные установки	Вращательные установки
хлорид цинка	40—120	20—80
хлорид аммония	180—220	180—240
ликонда ZnSR-A, мл/л	30—70	30—70
ликонда ZnSR-B, мл/л	3—5	5—15
ликонда ZnSR-C, мл/л	Для корректировки	
рН	4,7—6	4,7—6,3
Режим осаждения:		
температура, °С	15—30	15—30
катодная плотность то- ка, А/дм ²	0,8—6	0,4—1,5

Приготовление электролита. Хлорид аммония растворяют в воде при 60—70 °С, вводят сульфат цинка или оксид цинка и тщательно перемешивают. Борную кислоту растворяют отдельно в горячей воде, а затем вводят в ванну. Растворяют ацетат аммония, ОС-20, уротропин, диспергатор НФ и тиомочевину. Клей столярный предварительно заливают холодной водой на сутки, затем нагревают до 40—50 °С и вводят в отфильтрованный электролит.

Цианидные электролиты (табл. 5.4)

Рассеивающая способность цианидных электролитов наибольшая.

ТАБЛИЦА 5.4

СОСТАВЫ ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
оксид цинка	10—18	20—45	40—45	4—10
цианид натрия	20—30	50—120	80—90	15—40
едкий натр	50—70	50—100	70—85	8—24
сульфид натрия (технический)	0,5—5,0	0,5—5,0	0,5—5,0	—
глицерин	0,5—1,0	—	—	—
блескообразователь БЦУ, мл/л	—	6—10	3—4	—
Режим осаждения:				
температура, °С	15—30	15—30	15—30	25—40
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,0	1—3	1—6	0,5—2,0

В цианидных электролитах наводороживание стали высокое вследствие низкого выхода по току, который составляет около 75 %.

Приготовление электролита. Растворяют в разных емкостях цианид натрия и едкий натр. Оксид цинка в воде доводят до кашеобразного и вводят в раствор цианида натрия. После растворения основной массы оксида цинка добавляют раствор едкого натра и фильтруют. Затем вводят в ванну глицерин, БЦУ. Водный раствор сульфида натрия добавляют последним.

Цинкатные электролиты

	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
оксид цинка	4—6	10—18
едкий натр	60—75	90—120
станнат натрия	0,2—0,5	—
НБЦ-0, мл/л	—	4—10
НБЦ-К, мл/л	—	4—10
Режим осаждения:		
температура, °С	45—55	15—30
катодная плотность тока *, А/дм ²	0,5—1,0	1—4

* При перемешивании цинкатного электролита плотность тока достигает 3 А/дм².

При взаимодействии оксида цинка с едким натром образуется комплексное соединение $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, при диссоциации которого получаем анион $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Рассеивающая способность цинкатных электролитов несколько ниже, чем цианидных.

Выход по току составляет около 98 %.

Приготовление электролита. Растворяют в воде едкий натр и добавляют кашеобразный оксид цинка. После растворения оксида цинка вводят раствор станната натрия, НБЦ-0, НБЦ-К.

Пирофосфатные электролиты (табл. 5.5)

ТАБЛИЦА 5.5

СОСТАВЫ ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
цинка сульфат	50—60	70—80	35—40
натрия пирофосфат	180—200	—	—
калия пирофосфат	—	260—300	140—150
калия фторид	5—10	—	—
аммония гидрофосфат	16—20	—	—
натрия гидрофосфат	—	—	50
калия цитрат	—	15—20	—
декстрин	3—5	—	10
pH	8,0—8,3	10,0—10,5	11,2—11,6
Режим осаждения:			
температура, °C	50—55	50—55	15—30
катодная плотность тока *, А/дм²	1—3	1—3	0,3—1,0

* При нагревании до 50 °C и перемешивании электролита № 3 плотность тока повышается до 4,5 А/дм².

При взаимодействии сульфата цинка с пирофосфатом натрия образуется комплексное соединение $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)]$, $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$.

Рассеивающая способность пирофосфатных электролитов мало уступает цианидным.

Выход по току — около 95 %.

Приготовление электролита. Сульфат цинка растворяют в воде при 60—70 °C. Раствор пирофосфата натрия (калия) добавляют в раствор сульфата цинка, при этом выпадает труднорастворимый $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, который при избытке пирофосфата натрия (калия) растворяется с образованием анионов $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$.

В образовавшийся раствор вводят фторид калия, пирофосфат аммония, гидрофосфат натрия, цитрат калия и раствор декстрина.

Полиэтиленполиаминовый электролит

Состав, г/л:	
сульфат цинка	70—80
полиэтиленполиамин	75—85
хлорид аммония	100—120
pH	8,0—9,5
Режим осаждения:	
температура, °C	15—30
катодная плотность тока, А/дм²	1—4

Наводороживание стали в полиэтиленполиаминовом электролите незначительно.

Выход по току — около 70 %.

Приготовление электролита. В отдельной емкости растворяют сульфат цинка в воде, а затем добавляют полиэтиленполиамин и концентрированный раствор хлорида аммония; раствор перемешивают, фильтруют и вводят в ванну; доливают воду из расчета указанных концентраций.

5.1.5. КАДМИРОВАНИЕ

Для гальванического кадмирования наиболее широко применяются сульфатные, аммиакатные, цианидные, полиэтиленполиаминовые электролиты.

Сульфатные электролиты

Состав, г/л:	
сульфат кадмия	40—60
сульфат натрия	40—60
серная кислота	40—60
Режим осаждения:	
температура, °С	15—30
катодная плотность тока, А/дм ²	1—3

Используются также электролиты с Лимедой БК-10:

Состав, г/л:	Подвесные установки	Вращательные установки
оксид кадмия	15—30	10—12
серная кислота	38—75	25—30
Лимеда БК-10, мл/л	15—30	10—12
Режим осаждения:		
температура, °С	15—25	15—25
катодная плотность тока, А/дм ²	1—4	0,5—1,5

В сульфатных кадмиевых электролитах катодная поляризация и рассеивающая способность малы. Поэтому сульфатные электролиты применяются для покрытия деталей простой формы.

Фторборатные электролиты (табл. 5.6)

Электролиты № 1 и 2 применяют для кадмирования крепежных деталей в барабанах и колоколах. Электролит № 3 используют для получения мелкокристаллических покрытий на деталях простой формы.

Аммиакатные электролиты (табл. 5.7)

Выход по току ~95 %.

Аммиакатные электролиты используют для кадмирования крепежных деталей в барабанах и колоколах, а также для деталей средней сложности конфигурации.

Выход по току ~95 %.

В растворе № 2 высокопрочные низколегированные стали с прочностью более 1,4 ГПа практически не наводороживаются.

ТАБЛИЦА 6.6

СОСТАВЫ ФТОРБОРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим работы	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав:			
кадмия фторборат	140—145	200—220	140—145
аммония фторборат	—	40	100—110
борфтористоводородная кислота	33—35	—	40—45
борная кислота	—	20—25	—
β -нафтиламинсульфонат натрия . .	—	1	—
клей столярный	1	—	—
ДЦУ	—	—	2—3
pH	3—4	3—4	—
Режим осаждения:			
температура, °C	15—30	15—40	20—30
катодная плотность тока *, А/дм ²	3—4	До 6	4—5

* При нагревании электролита № 1 до 50 °C плотность тока повышается до 10 А/дм².

ТАБЛИЦА 6.7

СОСТАВЫ АММИАКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим обработки	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав:			
кадмия сульфат	40—60	—	—
кадмия хлорид	—	40—50	50—75
аммония сульфат	240—250	—	—
аммония хлорид	—	200—280	200—280
натрия хлорид	—	30—40	30—35
диспергатор НФ-Б (35 %), мл/л	50—100	—	—
диспергатор НФ-А (35 %), мл/л	—	—	70—80
уротропии	15—20	—	—
тиомочевина	—	7—10	—
клей столярный	—	1—2	—
pH	4—6	4,0—4,5	4,0—4,5
Режим осаждения:			
температура, °C	15—30	20—40	15—30
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,5	0,8—1,2	1,5—2,0

СОСТАВЫ ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
кадмия оксид	25—40	25—40	20—30	20—30
натрия цианид	80—130	40—60	125—150	120—130
натр едкий	20—30	5—15	—	15—25
никеля сульфат	1,0—1,5	—	—	—
натрия сульфат	40—60	40—90	—	—
кадмия гидроксид	—	До насыщения	—	—
блескообразователи, мл/л:				
БК-1А, БК-1Б	—	—	—	12—16
БК-2С	—	—	15—20	—
концентрат сульфитно-спир- товой барды (сульфитный ще- лок) или декстрин	8—12	—	—	—
Режим осаждения:				
температура, °С	15—30	20—40	15—30	15—30
катодная плотность тока, А/дм²	0,5—2,0	0,8—2,0	До 3	До 3

При взаимодействии оксида кадмия с цианидом натрия образуется комплексное соединение $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, при диссоциации которого получаем анион $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Выход по току кадмия 70 %.

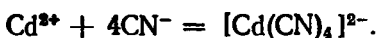
В цианидном электролите, как и в цинковом, концентрация цианида натрия уменьшается и поэтому необходима корректировка.

Благодаря высокой рассеивающей способности цианидные электролиты используют для покрытия деталей сложной конфигурации. В цианидном кадмиевом электролите сталь наводороживается.

Особенностью электролита № 2 является введение гидроксида кадмия (до насыщения) с целью уменьшения наводороживания стали и обеспечения саморегулирования электролита по катионам кадмия. При разряде комплексных анионов $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ на катоде образуются анионы CN^- :



При наличии насыщенного гидроксида кадмия в присутствии анионов CN^- происходит реакция с образованием комплексного аниона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$:



Отсутствие или понижение концентрации адсорбированных анионов на поверхности стали вызывает уменьшение наводороживания.

Полиэтиленполиаминовые электролиты

Состав, г/л:	
кадмия сульфат	90—100
ПЭПА	120—130
аммония сульфат	280—300
pH	7,9—8,2
Режим осаждения:	
температура, °C	15—30
катодная плотность, А/дм ²	0,4—0,5

Выход по току составляет около 100 %.

Наводороживание стали в этом электролите минимально.

Приготовление сульфатных, фторборатных, аммиакатных, цианидных и полиэтиленполиаминовых кадмиевых электролитов аналогично приготовлению цинковых.

5.1.6. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Покрyтия сплавами цинк — кадмий применяют для защиты стали от коррозии в морской воде, а также для защиты от коррозии резьбовых соединений. При этом обеспечивается более высокая коррозионная стойкость, чем в случае кадмиевых или цинковых покрытий.

Сплавы цинк — кадмий осаждают из цианидных и фторборатных электролитов. Для осаждения сплава, содержащего 25—40 % Cd, используют электролит:

Состав, г/л:	
цинк (в пересчете на металл)	25—28
кадмий (в пересчете на металл)	26—30
цианид калия	45—50
едкое кали	55—65
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,0

Антикоррозионные свойства и декоративный вид цинка можно улучшить соосаждением его с никелем и кобальтом. Покрытие сплавом, содержащим 98 % Zn и 2 % Ni, является анодным. В атмосфере с повышенной влажностью при перепаде температур его декоративные свойства более высоки, чем аналогичные свойства цинковых покрытий.

Для осаждения светлых блестящих покрытий из сплава, содержащего 2 % Ni, используют цианидный электролит:

Состав, г/л:	
цинк (в пересчете на металл)	30—35
никель (в пересчете на металл)	0,15—0,75
цианид натрия	85—100
едкий натр	65—70
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	1—3
аноды	Цинковые

Катодный выход по току 80—95 %.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладают цинкникелевые покрытия, содержащие 15—25 % Ni. По отношению к стали получаемые покрытия, как и никель, являются катодными.

Для осаждения сплавов цинка с 15—25 % Ni применяют аммиакатный электролит с выходом по току 93—96 %:

Состав, г/л:	
оксид цинка	15
хлорид никеля	35—90
хлорид аммония	250
борная кислота	20
pH электролита	6,5—6,8
Режим осаждения:	
температура, °C	40
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,0

Сплавы цинка с 10—30 % Ni можно осаждать в пирофосфатном электролите:

Состав, г/л:	
оксид цинка	8—20
сульфат никеля	15—55
хлорид аммония	90—180
пирофосфат калия	140—280
Режим осаждения:	
температура, °C	20—40
катодная плотность тока, А/дм ²	1—5

Твердость покрытий из сплавов Zn—Ni примерно вдвое выше твердости цинковых.

Покрытия сплавами Zn—Co отличаются высокими декоративными свойствами. При содержании в сплаве 5—14 % Co осадки получают блестящими непосредственно из ванн. По отношению к стали эти сплавы являются анодными. Твердость покрытий сплавом цинка с 10—14 % Co составляет 3,3—3,4 ГПа и превосходит твердость покрытий не только из чистого цинка, но и кобальтовых покрытий (3 ГПа).

Сплавы цинка с кобальтом осаждают из электролитов:

1. Состав, г/л:	
хлорид кобальта	5—6
пирофосфат цинка	20—185
пирофосфат калия	100—450
нитрат аммония	5—20
pH электролита	8,3—9,0
Режим осаждения:	
температура, °C	40—70
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—5,0
2. Состав, г/л:	
сульфат кобальта	35—50
гидрофосфат цинка	40—60
сульфат аммония	80—120
серная кислота	15—40
декстрин	3—8
pH электролита	1,8—2,5
Режим осаждения:	
температура, °C	18—40
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—8,0

Высокой коррозионной стойкостью в смазочных маслах и продуктах их окисления, а также высокими антифрикционными свойствами обладают покрытия из сплавов Zn—In. Сплав цинка с 2—3 % In осаждают из тартратно-аммиачного электролита:

Состав, г/л:	
цинк (в пересчете на металл)	30
индий (в пересчете на металл)	0,5
сульфат натрия	50
хлорид натрия	60
сульфат аммония	35
тартрат натрия	20
аммиак (25 %-ный)	250 мл/л
pH электролита	10,5
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,0
аноды	Zn + 2 — 3 % In

5.1.7. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ КАДМИЯ

Сплавы Cd—Zn применяют как антикоррозионные. Наиболее стойкими во влажном воздухе, насыщенном парами хлоридов, при перепаде температур от 20 до 40 °C являются сплавы, содержащие 80—85 % Cd.

Сплавы Cd—Zn осаждают из цианидных и фторборатных электролитов. Для осаждения сплава, содержащего 77—82 % Cd, применяют цианидный электролит с выходом по току 90 %:

Состав, г/л:	
кадмий (в пересчете на металл)	4—6
цинк (в пересчете на металл)	24—26
цианид калия свободный	18—20
едкое кали	60—70
клей столярный	1—2
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	1—2
аноды	80 % Cd + 20 % Zn

Для осаждения сплава, содержащего 5—10 % Zn, применяют фторборатный электролит:

Состав, г/л:	
фторборат цинка	180—200
фторборат кадмия	60—70
фторборат аммония	50—60
борфтористоводородная кислота	30—50
клей столярный	1,0
pH электролита	1,0
Аноды	90 % Cd + 10 % Zn
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность, тока, А/дм ²	1,5—2,0

Высокими защитными свойствами в условиях, имитирующих тропический климат, обладают покрытия сплавами кадмия с 25 % Sn. При повышенной влажности и температуре на этом покрытии образуются плотные нестирающиеся пленки продуктов коррозии, повышающие коррозионную стойкость. Для осаждения сплава, содержащего 25 % Sn, применяют цианидный и хлоридный электролиты.

Цианидный электролит

Состав, г/л:	
кадмий (в пересчете на металл)	5
олово (в пересчете на металл)	30
цианид натрия	50
едкий натр	14
Режим осаждения:	
температура, °C	60
катодная плотность тока, А/дм ²	2

При снижении концентрации кадмия в электролите до 2 г/л, а цианида натрия до 25 г/л получают осадки, содержащие 50 % Cd и 50 % Sn.

Хлоридный электролит

Состав, г/л:	
фторид алюминия	45
хлорид кадмия	45
хлорид олова	35
клей столярный	1
фенол	10
Режим осаждения:	
температура, °C	20
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,0

Для получения сплавов кадмия с 40—60 % Sn применяют также фторборатный электролит:

Состав, г/л:	
фторборат кадмия	240—250
фторборат олова	24—30
фторборат алюминия	50—60
борфтористоводородная кислота	50—70
борная кислота	18—20
клей столярный	0,5—1,0
Режим осаждения *:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	1,5—2

* Аноды — из сплава кадмия с оловом, соответствующего составу катодного осадка.

Для защиты изделий от коррозии в тяжелых атмосферных условиях, а также в атмосфере продуктов сгорания органического топлива рекомендовано покрытие сплавом кадмия с 9—23 % Ni. Этот сплав (во влажной атмосфере он является анодным по отно-

пению к стальным изделиям) осаждают из сульфатного электролита:

Состав, г/л:	
сульфат кадмия	15
сульфат никеля	125
гликоль	60
желатин	2
нафталиндисульфокислота	2
pH электролита	3,2—4,0
Состав, г/л:	
оксид кадмия	1,2—2,4
индий (в пересчете на металл)	20
сульфаминовая кислота	50
клей столярный	2—3
Режим осаждения *:	
температура, °C	30—40
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,0

* Аноды из коррозионностойкой стали, кадмия и индия.

5.2. МЕДНЕНИЕ

Медь — металл розового цвета, атомная масса 63,5, валентность 1,2. Плотность меди 8,9, температура плавления 1083 °C. Медь — пластичный металл, твердость медных покрытий составляет обычно 2,5—3,0 ГПа. Удельное электросопротивление меди $0,017 \times 10^{-3}$ мкОм·м. Медь интенсивно растворяется в азрированных аммиачных и цианидных растворах, азотной кислоте, менее интенсивно — в хромовой; слабо — в серной и почти не реагирует с соляной кислотой. В атмосфере медь легко взаимодействует с влагой, углекислыми и сернистыми соединениями, покрывается оксидами и темнеет. Стандартный потенциал меди по отношению к ее одновалентным ионам равен +0,52 В, двухвалентным ионам +0,34 В [5.1, 5.2].

Медные покрытия применяются:

1. В качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов во многих отраслях промышленности.

2. Для улучшения пайки.

3. Для местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах.

4. Для покрытия поверхности деталей, подвергающихся глубокой вытяжке.

5. Для наращивания толстых слоев в гальванопластике при снятии металлических копий с художественных изделий.

Толщина медных покрытий в зависимости от их назначения составляет, мкм [5.3]:

Подслой при серебрении и волочении стальных деталей	0,3—0,5
Подслой в многослойных защитнодекоративных покрытиях	9—36

Подслой при пайке	6—36
Слой для снижения переходного сопротивления . .	9—30
Слой для защиты от цементации	До 50
Слой для деталей, подвергающихся глубокой вытяжке	До 9
Слой в гальванопластике	>1000
Меднение производят в кислых и щелочных электролитах	

5.2.1. МЕДНЕНИЕ В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ [5.2; 5.4]

В кислых электролитах медь присутствует в виде двухвалентных ионов. Используемые в промышленности кислые электролиты — сульфатные и фторборатные — устойчивы в эксплуатации, нетоксичны, имеют высокий выход по току (95—100 %); скорость осаждения значительна. Однако рассеивающая способность кислых электролитов низкая, поэтому в них подвергают меднению только детали несложной конфигурации. Электролиты обладают хорошей выравнивающей способностью, особенно в присутствии органических добавок — производных пиридина, гидразина, некоторых красителей.

При использовании кислых электролитов не удастся получить прочно сцепленных медных осадков непосредственно на стальных изделиях из-за контактного выделения меди. Однако при введении в такие электролиты специальных органических добавок, тормозящих процесс контактного обмена, можно получать осадки, прочно сцепленные со сталью. К таким добавкам относятся столярный клей, сахаромиды и др. В промышленности в настоящее время перед меднением стальных изделий в кислых электролитах на них наносят [подслой никеля толщиной 0,3—0,5 мкм.

Сульфатные электролиты (табл. 5.9)

ТАБЛИЦА 5.9

СОСТАВЫ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
меди сульфат	200—250	200—250	180—250	200—250
натрия хлорид	—	0,06—0,09	—	—
кислота серная	50—70	40—60	30—50	40—50
» соляная	—	—	0,01—0,02	—
блескообразователь				
Б-7211, мл/л	—	4,5	—	—
или добавка ЛТИ	—	0,004—0,005	—	—
тиомочевина	—	0,1—0,3	—	—
У-2	—	—	—	0,5—1,0
ДСУ или ДСМ	—	—	—	2
Режим осаждения:				
температура, °С	18—25	18—25	18—25	20—30
катодная плотность тока, А/дм ²	1—2	3—5	2—3	3—5

Фторборатные электролиты

	№ 5	№ 6
Состав, г/л:		
меди фторборат	35—40	220—250
кислота борфтористоводородная свободная	15—18	2—3
кислота борная	15—20	15—16
Режим осаждения:		
температура, °C	18—25	60
катодная плотность тока, А/дм ²	До 10	До 30

Электролит № 1 — стандартный сульфатный; при перемешивании сжатым воздухом или механическим способом катодную плотность тока можно повысить до 6—8 А/дм². Качество и мелкозернистость осадков, получаемых из этого электролита, повышаются при введении 7—10 мл/л этилового спирта.

Электролит № 2 используется для осаждения блестящих медных покрытий, обладает выравнивающим действием, требует высокой чистоты компонентов.

Электролиты № 3, 4 применяются для осаждения блестящих покрытий на детали несложной конфигурации.

Электролиты № 5, 6 — фторборатные, используются для осаждения толстых слоев меди. Перемешивание, как правило, производят сжатым воздухом или механической мешалкой.

Приготовление кислых электролитов меднения. Сульфатные электролиты меднения готовят растворением основных компонентов в воде и последующим введением добавок в электролит.

Фторборатные электролиты готовят введением карбоната меди в борфтористоводородную кислоту, полученную смешением концентрированной плавиковой кислоты с борной таким образом, чтобы оставалось рекомендуемое количество свободной борфтористоводородной и борной кислоты.

Из кислых электролитов используют также *кремнефторидный* электролит меднения:

Состав, г/л:	
кремнефторид меди	250—300
кремнефтористоводородная кислота	10—15
Режим осаждения:	
температура, °C	20—60
катодная плотность тока, А/дм ²	10—20

Кремнефторидный электролит готовят путем растворения карбоната меди (небольшими порциями) в кремнефтористоводородной кислоте, после чего электролит фильтруют.

Для непосредственного меднения стали используется *хлоридный электролит* состава, г/л: хлорида меди 20—30; соляной кислоты 400—550; уксусной кислоты 5—10. Температура электролита 18—25 °C, катодная плотность тока 1,0—1,5 А/дм² [5.5].

Основные неполадки при меднении в кислых электролитах и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Крупнокристаллическая структура осадков; кристаллизация сульфата меди на анодах и дне ванны Рыхлый и губчатый осадок меди	Очень высокая концентрация меди в электролите Избыток кислоты при низкой концентрации меди Высокая катодная плотность тока	Уменьшить концентрацию меди в электролите, разбив его Откорректировать электролит, исходя из результатов анализа Снизить катодную плотность тока или ввести перемешивание
Плохое сцепление покрытия с основой	Малое межэлектродное расстояние Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием	Увеличить расстояние между анодами и деталями Откорректировать или заменить ванны обезжиривания и активирования
Шероховатость осадков	Выделение контактной меди из-за малой толщины подслоя никеля Загрязнение электролита механическими примесями Шлам на анодах	Увеличить подслоя никеля, завешивать деталь в ванну под током Отфильтровать электролит Зачистить аноды
Крупнокристаллический, рыхлый слой меди на углубленных участках поверхности деталей	Низкая концентрация кислоты в электролите Низкая катодная плотность тока Загрязнение электролита органическими примесями	Провести химический анализ и добавить кислоту Повысить плотность тока Добавить пероксид водорода и активированный уголь, тщательно перемешать и профильтровать раствор
Появление на поверхности покрытия блестящих и темных полос	Загрязнение электролита органическими примесями Загрязнение электролита примесями тяжелых металлов	Обработать электролит пероксидом водорода и отфильтровать через активированный уголь Проработать электролит током

5.2.2. МЕДНЕНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Цианидные электролиты (табл. 5.10) [5.1; 5.3—5.6].

Электролит № 1 — один из наиболее распространенных в промышленности.

Электролит № 2 применяют для предварительного меднения стальных изделий.

СОСТАВЫ ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита в режим работы	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
меди цианид	40—50	25—30	25—30	100—120
натрия цианид	45—55	55—70	35—40	135
натрия карбонат	10—15	—	20—30	—
натр едкий	3—5	4—5	До pH = 12,5	25—30
калий-натрия тарtrat	—	—	45—50	—
натрия роданид	—	—	—	15—20
Режим осаждения:				
температура, °C	40—45	18—25	55—70	70—80
катодная плотность тока, А/дм ²	До 1,5	0,3—0,6	1,5—6,0	1,0—4,0

Электролиты № 3 и 4 — высокопроизводительные цианистые электролиты меднения.

Во всех цианидных электролитах отношение анодной поверхности к катодной рекомендуется поддерживать равным 2 : 1. Калиевые соли компонентов имеют некоторое преимущество перед натриевыми — они менее чувствительны к органическим примесям и позволяют осаждать медь при более широких диапазонах.

В качестве блескообразователей в цианидных растворах меднения используют также соли таллия, свинца, тиосульфат натрия, соединения ртути, селена, четвертичные соединения аммония. Применение реверсирования тока в цианидных электролитах меднения приводит к увеличению блеска и понижению пористости покрытий.

Основное достоинство цианидных электролитов меднения — высокая рассеивающая способность, мелкозернистость осадков и возможность непосредственно осаждать медь на стальные изделия. Главные недостатки: токсичность, недостаточная устойчивость в работе, низкий выход по току и малая скорость осаждения.

Приготовление цианидных электролитов меднения. При наличии готового цианида меди составлять цианидные электролиты несложно: расчетное количество цианида меди постепенно вводят в концентрированный раствор цианида калия или натрия при подогреве его до 60—70 °C и перемешивании. Образовавшийся раствор комплексной соли меди подвергают анализу на содержание свободного цианида, корректируют, вводят добавки, доводят водой до рабочего уровня ванны и приступают к эксплуатации. Часто электролит готовят из свежесосажденного основного карбоната меди, который получают постепенным добавлением карбоната натрия к раствору сульфата меди до тех пор, пока

не перестанет выделяться осадок. Осадок несколько раз промывают водой и растворяют в растворе цианида.

Основные неполадки при меднении в цианидных электролитах и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Бурное выделение водорода. Медь почти не осаждается на катоде. Поверхность анодов блестящая	Избыток свободного цианида Малая концентрация меди в электролите	Откорректировать электролит, связав свободный цианид Довести концентрацию солей меди в электролите до нормы
На отдельных участках деталей питтинг	Загрязнение электролита органическими примесями	Отфильтровать электролит через активированный уголь
Низкая скорость осаждения, цвет осадков коррозийный	Малая концентрация меди в электролите	По результатам анализа довести содержание меди до нормы
Темно-красный цвет покрытия	Высокая катодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока
Покрытие темное, рыхлое, крупнозернистое	Низкое значение pH электролита	Добавить в электролит едкий натр или карбонат натрия
На анодах осадок солей белого, серого или серо-зеленого цвета	Малая поверхность анодов	Увеличить поверхность анодов
Большая пористость и шероховатость покрытия	Недостаток в электролите проводящей соли Высокое содержание карбонатов в электролите Низкое значение pH электролита	Добавить едкий натр или карбонат натрия Развести электролит и добавить цианид меди Добавить в раствор едкий натр
	Загрязнение электролита взвешенными примесями	Отфильтровать электролит через активированный уголь
Плохое сцепление покрытия с основным металлом	Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием	Откорректировать или заменить ванны обезжиривания и активирования
	Избыток свободного цианида	Добавить цианид меди

Из нецианидных щелочных электролитов меднения наибольшее распространение в промышленности получили пирофосфатные, аммиачные и этилендиаминовые. Реже применяются и глицератные.

Пирофосфатные электролиты [5.1; 5.4; 5.5] (табл. 5.11).

Электролит № 1, наиболее часто применяемый в промышленности, требует при работе отношения катодной площади к анодной, равного 1 : 3. При нанесении покрытий на сталь детали следует загружать в электролит под током; кроме того, в начале электролиза следует дать «толчок тока» в течение 20—50 с ($D_k = 1,0 \div 1,5 \text{ А/дм}^2$).

ТАБЛИЦА 6.11

СОСТАВЫ ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
меди сульфат	30—50	80—90	1,0—2,5	45—55
натрия пирофосфат	120—180	—	—	200—240
натрия гидрофосфат	70—100	—	—	—
калия пирофосфат	—	350—370	80—120	—
аммония нитрат	—	20—25	—	—
натрия нитрат	—	—	—	10—15
pH	7,5—8,9	8,5	—	7—8
Режим осаждения:				
температура, °С	20—30	50—55	18—25	55—65
катодная плотность тока, А/дм ² . .	0,3—0,4	0,5	1—3	0,3—0,8

Электролит № 2 применяют для меднения стали и цинковых сплавов. При введении селенида натрия (0,002 г/л) и триоксиглutarовой кислоты (15—25 г/л) осадки получаются блестящими.

Электролит № 3 применяется для предварительного меднения стали.

Электролит № 4 применяется для непосредственного меднения алюминиевых сплавов.

По рассеивающей способности пирофосфатные электролиты не уступают цианидным. Микротвердость и внутренние напряжения осадков, полученных в пирофосфатных электролитах, существенно не отличаются от полученных в цианидных электролитах. Недостаток пирофосфатных электролитов — их неустойчивость и недостаточная адгезия получаемых из них покрытий со сталью.

Пирофосфатные электролиты чаще всего применяют для нанесения меди на алюминиевые сплавы, а также при металлизации диэлектриков.

Приготовление пирофосфатных электролитов меднения. При составлении электролита каждый из его компонентов растворяют отдельно в горячей воде и затем сливают вместе в рабочую ванну, после чего доводят ее объем до рабочего уровня. Готовый электролит имеет темно-синий цвет. В приготовленный электролит вводят блескообразующие добавки.

Этилендиаминовые электролиты меднения [5.1; 5.5] (табл. 5.12).

Электролиты № 1 и 2 рекомендуется использовать для меднения стальных изделий в стационарных ваннах на подвесах.

Электролит № 3 разработан для нанесения медных покрытий на стальные изделия насыпью в колокольных ваннах.

СОСТАВЫ ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
меди сульфат	100—125	180—250	90—125
цинка сульфат	15—25	—	20—25
этилендиамин	55—60	90—125	45—60
натрия сульфат	45—60	—	45—60
аммония сульфат	45—60	60	45—60
pH	7,8—8,3	9,5—10,5	7,5—8,0
Режим осаждения:			
температура, °C	15—25	20—40	17—25
катодная плотность тока, А/дм ² . .	0,5—2,0	До 3	0,5—1,0

Одним из основных преимуществ этилендиаминовых электролитов меднения является удовлетворительное сцепление осажденных из них покрытий со стальной основой.

Приготовление этилендиаминовых электролитов меднения. Электролит рекомендуется готовить на дистиллированной воде или конденсате. В случае жесткой воды этилендиамин расходуется на осаждение солей кальция, магния и др., в результате чего ухудшается качество покрытий. Сначала готовят раствор этилендиаминового комплекса меди, для чего в раствор сульфата меди при перемешивании и температуре 40—45 °C вводят 20—25 %-ный раствор этилендиамина. Процесс образования этилендиаминового комплекса продолжается 10—15 мин. Отдельно готовят водные растворы сульфатов натрия и аммония. Сначала вводят раствор сульфата натрия, а затем раствор сульфата аммония, охлажденные до 30—35 °C. После приготовления раствор доводят до рабочего объема, определяют величину pH и корректируют ее до требуемого значения. Этилендиаминовый комплекс цинка, применяемый для депассивации медных анодов, готовят, вводя в раствор сульфата цинка при перемешивании сначала водный раствор сульфата аммония, затем сульфата натрия и затем 20 %-ный водный раствор этилендиамина. Охлажденный до комнатной температуры этилендиаминовый цинковый комплекс вливают в охлажденный до комнатной температуры этилендиаминовый электролит меднения. При приготовлении раствора этилендиаминового комплекса цинка необходимое его количество определяют из расчета 100—150 мл на 1 л основного раствора. Электролит необходимо проработать током при $D_K = 0,5 \text{ А/дм}^2$.

Детали необходимо загружать в ванну под током, плотность которого в 3—5 раз превышает рабочую. Длительность «толчка тока» 30—60 с.

Основные неполадки при меднении в этилендиаминовых электролитах и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Отслаивание покрытия от основного металла	Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием Нарушение технологии приготовления электролита Снижение содержания в электролите сульфатов натрия и аммония ниже 40 г/л Пассивирование анодов	Откорректировать или заменить ванны обезжиривания и активирования Приготовить электролит по рекомендуемой технологии Проанализировать и откорректировать электролит по сульфатам натрия и аммония Добавить этилендиамин или цинковый комплекс
Ухудшение качества осадка Наброс на поверхности медного покрытия	Загрязненность электролита солями железа	Отфильтровать электролит через плотный фильтр

Некоторое распространение в промышленности нашли гексациано-(II)ферратные, аммиакатные и глицератные электролиты меднения [5.3—5.5]:

Гексациано(II)ферратные электролиты

	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
медь (в пересчете на металл)	20—25	—
мед: хлорид	—	27—29
калия гексациано-(II) феррат	180—220	180—200
калий натрия тартрат	90—110	—
каль едкое	8—10	—
калия карбонат	—	20—30
Режим осаждения:		
температура, °C	50—60	40—45
катодная плотность тока, А/дм²	1,5—2,0	0,7—1,0

Аммиакатный электролит

Состав, г/л:	
меди сульфат	80—90
аммония сульфат	80—100
» нитрат	40—60
аммиак, мл/л	150—180
Режим осаждения:	
температура, °C	20—25
катодная плотность тока, А/дм²	0,5—1,0

Глицератный электролит

Состав, г/л:	
меди сульфат	13—17
калия гексациано-(II) феррат	10—15
тринатрий фосфат	80—100
каль едкое	150—200
глицерин, мл/л	40—50
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм²	0,5—2,0

Указанные электролиты применяют, как правило, для замены цианидных при непосредственном меднении стальных деталей. Для улучшения сцепления медных покрытий со сталью при осаждении в гексациано-(II) ферратном электролите изделия рекомендуется обрабатывать в концентрированной азотной кислоте. Для увеличения сцепления со сталью медных покрытий, нанесенных из аммиакатного электролита, рекомендуется их обезжиривать венской известью с последующей электрохимической обработкой в 5 %-ном растворе едкого натра при $D_{\text{н}} = 5 \text{ А/дм}^2$ и температуре 60—80 °С в течение 1—2 мин; последующее меднение проводят в растворе состава: нитрат меди 5—8 г/л, нитрат аммония 12—25 г/л и 25 %-ный аммиак 70—140 мл/л при $D_{\text{н}} = 2—3 \text{ А/дм}^2$ и температуре 20—30 °С.

Приготовление гексациано-(II) ферратного электролита. Горячий раствор сульфата меди обрабатывают раствором сульфата натрия до обесцвечивания. Выпадающему красно-кирпичного цвета осадку дают отстояться, промывают его и приливают 50 %-ный раствор гексациано-(II) феррата калия, подщелачивая полученную массу 10 %-ным раствором едкого кали до $\text{pH} = 11 \div 12$, после чего ее кипятят в течение 3,5—4,0 ч. После кипячения раствор гидроксида железа, проверенный на отсутствие меди, удаляют фильтрованием, вводят сегнетову соль и доводят этот раствор водой до рабочего уровня.

Приготовление аммиакатного электролита. В водный раствор гидроксида аммония вводят расчетные количества растворенных в небольших количествах воды сульфата и нитрата аммония и сульфата меди.

Приготовление глицератного электролита меднения. В водный раствор едкого кали вводят водный раствор тринатрийфосфата и глицерин, а далее водный раствор сульфата меди и перемешивают до растворения осадка. Затем вводят раствор гексациано-(II) феррата калия и тщательно перемешивают.

5.2.3. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Медно-цинковые сплавы

Для нанесения покрытий применяют три сплава меди с цинком: томпак (с содержанием более 80 % Cu), желтую латунь (55—70 % Cu), белую латунь (5—25 % Cu).

Латунные покрытия имеют цвет от розового (томпак) до серо-зеленого или золотистого (желтые латуни) и белого с синевой (белая латунь).

Наибольшее распространение получили сплавы, содержащие 60—70 % Cu. Покрытия этими сплавами применяют: для повышения прочности сцепления стальных изделий с резиной; в качестве подслоя при декоративном хромировании вместо никелевых покрытий для изделий, эксплуатирующихся в умеренных условиях; в качестве защитно-декоративного покрытия при

ТАБЛИЦА 5.19
СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕДНОЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА *

Состав, г/л:	Электродит							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
медь цианид	26—40	75—105	15—20	—	—	—	—	—
цинк цианид	9—12	4,5—14	80—85	—	—	—	—	35—45
цинк монофосфат	—	—	—	—	—	—	—	25—35
медь сульфат	—	—	—	1—2	1	20—25	40—55	—
цинк сульфат	—	—	—	0,8—1,5	60	40—45	35—55	—
калий-натрия тарtrat	—	—	—	—	—	—	380—420	—
натрия цианид общий	—	90—135	45—120	—	—	—	—	—
калия цианид общий	45—120	—	10—30	—	—	—	—	—
калия карбонат	0—30	—	1—3	—	—	—	—	—
аммиак (25 % -ный), мл/л	1—3	45—75	—	—	—	—	80—100	—
натр едкий	—	—	—	50—60	—	—	—	—
натрия пирофосфат	—	—	—	10—30	—	—	—	100—200
натрия карбонат	—	—	—	—	—	—	—	—
фосфорная кислота	—	—	—	—	—	—	—	—
щавелевая кислота	—	—	—	0—10	—	—	—	—
борная кислота	—	—	—	0—8	—	—	—	—
калия пирофосфат	—	—	—	—	300	—	—	—
натрия сульфосалицилат	—	—	—	—	0,5	—	—	—
калия гидрофосфат	—	—	—	—	20	40—45	—	—
аммоний сульфат	—	—	—	—	—	30	—	—
этилендиамин (в расчете на 100 %)	—	—	—	—	—	0,5	—	—
желатин	—	—	—	—	—	—	—	25—50
аммония гидрофосфат	—	—	—	—	—	—	—	20—60
трилон Б	—	—	—	—	—	—	—	1,1—2,0
pH	10—11,5	—	10—11,5	8,0—9,4	—	8,0—8,3	—	—
Режим осаждения:								
температура, °C	25—45	75—95	25—45	18—25	18—25	20—25	45—50	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	0,3—1,0	2,5—5,5	0,3—1,0	0,3—1,0	0,5—0,9	0,5—1,4	1,0—1,5	1,0—2,5
Содержание в сплаве меди, %	70	75—80	10—20	65—70	67—72	65—75	70	90—95

* Актод — латуль.

отделке различных изделий (стальных, алюминиевых, цинковых).

Покрyтия сплавами, содержащими 5—25 % Cu, используют для замены никеля при защитно-декоративной отделке малоответственных деталей, в частности в качестве подслоя под хром, а также как коррозионностойкое покрытие. Покрyтия, содержащие более 80 % Cu, применяют для декоративной отделки металлических изделий.

Для электрохимического нанесения сплавов меди с цинком используют цианидные и бесцианидные электролиты (табл. 5.13) [5.2; 5.4; 5.7].

Электролит 1 используют для осаждения желтой латуни. Анодами служат пластины из латуни Л62 и Л68. При введении в электролит до 60 г/л калий-натрия тартрата катодную плотность тока можно повысить до 2 А/дм².

Электролит 2 является скоростным. Требуется применения анодов высокой чистоты с содержанием меди ~75 %.

Электролит 3 используют для осаждения белой латуни.

Электролит 4 — пирофосфатный, применяется для осаждения желтой латуни в стационарных условиях.

Электролит 5 — пирофосфатисульфосалицилатный, служит для нанесения декоративных латунных покрытий в ваннах барабанного типа.

Электролит 6 — этилендиаминовый, покрытия из него очень эффективны для обеспечения прочного сцепления стали с резиной. При введении в этот электролит 2 г/л сульфата кадмия и 1 г/л дисульфонафталиновой кислоты можно получать блестящие латунные осадки толщиной 15—20 мкм.

Электролит 7 — тартратный; при работе требует интенсивного перемешивания воздухом.

Электролит 8 применяется для осаждения томпака.

Основные неполадки в работе наиболее распространенных в промышленности цианидных ванн латунирования и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Скорость осаждения сплава низкая, бурное газовыделение Покрyтие красного или блекло-красного цвета	Низкое содержание металла в электролите, избыток цианидов Чрезмерная плотность тока Избыток свободного цианида и карбонатов Низкая температура электролита Загрязнение электролита хлоридами Большая скорость вращения барабана	Добавить соли металлов по анализу Снизить плотность тока Разбавить электролит и добавить соли металлов Подогреть электролит до 25 °С Разбавить электролит и добавить соли металлов Снизить скорость вращения барабана

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Вздутие покрытия, на анодах белый налет	Избыточное содержание карбонатов Наводороживание деталей Пассивирование деталей	Разбавить электролит и добавить соли металлов Снизить плотность тока Протравить детали в слабом растворе азотной кислоты Снизить плотность тока
Почернение покрытия в электролите Пятнистость покрытия	Повышенная плотность тока Избыточное содержание свободного цианида Недостаток карбонатов	Добавить соли металлов Добавить в электролит карбонаты
Цвет покрытия неоднородный	Низкая плотность тока Мало межэлектродное расстояние Недостаток цианидов	Увеличить плотность тока Увеличить межэлектродное расстояние до ≥ 30 см Добавить цианистые соли натрия (калия)
На аноде белый осадок	Недостаток аммиака Недостаток цианидов Избыток карбонатов	Добавить 0,2 мл/л аммиака Добавить цианистые соли калия (натрия) Развести электролит и добавить соли металлов

Медно-оловянные сплавы (бронзы)

Практическое применение нашли бронзовые покрытия сплавами, содержащими 10—20 и 40—45 % Sn (желтая и белая бронзы).

Покрытия сплавом, содержащим 10—20 % Sn, хорошо защищают стальные детали от коррозии в пресной воде при 90—100 °С, обладают хорошими антифрикционными свойствами, высокими декоративными свойствами, хорошо поддаются пайке.

Покрытия сплавами, содержащими более 40 % Sn, отличаются красивым внешним видом и имеют пористость, меньшую, чем никелевые [5.8].

Низкооловянистые сплавы на основе меди применяют в качестве подслоя вместо никеля и меди при защитно-декоративном хромировании; как защитные покрытия при работе стальных изделий в холодной и кипящей водопроводной воде; для местной защиты стальных деталей при азотировании; при покрытии вкладышей подшипников; для замены серебра при пайке; для декоративной отделки различных изделий (фурнитуры, электроарматуры и т. п.).

Высокооловянистые покрытия (белая бронза) применяют для декоративной отделки металлоизделий вместо никеля и серебра; для покрытия электрических контактов, особенно работающих во влажной атмосфере и атмосфере, содержащей сернистые соединения; для покрытия рефлекторов.

Для электрохимического осаждения меднооловянных сплавов предложено большое количество электролитов, однако наибольшее применение в промышленности получили станнатно-цианидные. Составы электролитов для нанесения сплавов медь—олово [5.4; 5.8; 5.9] — см. табл. 5.14.

Электролит 1 применяют для нанесения покрытий на детали, работающие в воде. Анодная и катодная плотности тока приблизительно одинаковы.

Электролит 2 служит для нанесения желтой бронзы.

Электролиты 3 и 4 применяют для защиты стали от азотирования и при воздействии горячей воды.

Электролит 5 используется для нанесения белой бронзы.

Электролит 6 — для нанесения желтой бронзы; характеризуется дешевизной и недефицитностью компонентов.

Электролит 7 — пирофосфатно-фторидный; применяется для декоративной отделки металлоизделий.

Электролит 8 — для осаждения белой бронзы; характеризуется нетоксичностью и недефицитностью компонентов.

Основные неполадки в работе наиболее распространенных в промышленности ванн бронзирования и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Покрытие шероховатое с дендритами серого цвета	Присутствие двухвалентного олова в электролите	Проработать электролит при высокой анодной плотности тока
Покрытия желтой бронзой приобретают розовый цвет и становятся матовыми	Понижение температуры Повышение концентрации щелочи	Повысить температуру Проработать электролит при высокой анодной плотности тока
Покрытия желтой бронзой приобретают розовый цвет и становятся матовыми	Уменьшение концентрации цианида	Добавить цианид
Пассивация анодов	Повышение содержания меди Низкая концентрация едкого натра	Добавить станнат Добавить едкий натр
Снижение катодного выхода по току	Высокая анодная плотность тока Снижение температуры электролита Высокая катодная плотность тока Высокая концентрация цианида	Снизить анодную плотность тока Повысить температуру электролита Снизить плотность тока Откорректировать электролит по анализу

Сплавы медь—цинк—олово

Сплавы такого типа могут иметь цвет от серебристо-стального до золотистого, повышенную твердость, износостойкость, способность к пайке. Эти сплавы применяют для защиты от коррозии

ТАБЛИЦА 5.14
СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ СПЛАВОВ МЕДЬ — ОЛОВО И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Состав электролита и режим осаждения	Электролит							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Состав, г/л:								
медь (в пересчете на металл)	15—18	25—30	—	—	—	—	—	—
олово (в пересчете на металл)	23—28	25—30	—	—	—	—	—	—
медь сульфат	—	—	30—35	—	—	—	—	—
олово сульфат	—	—	35—40	—	—	20—30	—	152
медь хлорид	—	—	—	30—40	—	—	—	—
олово тетрахлорид	—	—	—	100—120	—	—	—	—
медь фторборат	—	—	—	—	15—20	—	—	—
олово фторборат	—	—	—	—	35—50	—	—	—
олово хлорид	—	—	—	—	—	3—5	22—25 9—10	81
медь фторид	—	—	—	—	—	—	—	—
натрия цианид свободный	—	15—20	—	—	—	—	—	—
калия цианид свободный	26—28	—	—	—	—	—	—	—
натр едкий свободный	9,5—10	7—10	—	15—20	—	—	—	—
кислота феносульфоновая	—	—	70—80	180—200	—	—	—	—
калия гексафано-(II) феррат	—	—	—	20—25	—	—	—	—
калия карбонат	—	—	—	—	—	—	—	—
кислота борфтористоводородная обшая, мл/л	—	—	—	—	120—140	—	—	—
калия пирофосфат	—	—	—	—	10	—	350	—
резорцин или орто-крезол	—	—	—	—	1—2	—	—	—
моющее вещество «Прогресс», мл/л	—	—	—	—	—	180—200	—	180—200
натрия триполифосфат	—	—	—	—	—	—	0,2—0,4	—
желатин	—	—	—	—	—	—	—	—
Режим осаждения:								
катодная плотность тока, А/дм ²	2—3	0,3—0,5	0,5—1,0	0,5—1,0	0,5—1,0	0,5—1,0	1—2	0,5—1,0
температура, °С	65	40—60	20	50—60	18—25	18—25	—	18—25

резьбовых и точных деталей. Покрyтия золотистого цвета, в частности для имитации золотых изделий, получают из такого электролита:

Состав, г/л:	
цианид меди	20
оксид цинка	6
станнат натрия	2,5
цианид натрия	50
карбонат натрия	7,5
pH электролита	12,7—13,1
Режим осаждения:	
температура, °C	20—25
катодная плотность тока, А/дм ²	2,5—5,0

В качестве анодов применяют сплав меди с оловом. Использование импульсного или реверсивного тока улучшает качество покрытий [5.8].

Медно-свинцовые сплавы

Сплавы меди со свинцом характеризуются хорошими антифрикционными свойствами. Для других целей они практически не применяются. Для электроосаждения сплавов меди и свинца используют главным образом цианидные и нитратные электролиты.

Покрyтия наиболее высокого качества осаждают из цианидно-тартратных электролитов:

Состав, г/л:	
цианид меди	150
ацетат свинца	75
цианид натрия	150
едкий натр	40
сегнетова соль	200
Режим осаждения:	
температура, °C	40
катодная плотность тока, А/дм ²	3

В осажденном сплаве содержится 28—30 % Pb.

Более прост в эксплуатации, но дает осадки более низкого качества нитратный электролит:

Состав, г/л:	
нитрат меди	10—12
» свинца	100—300
» калия	50
азотная кислота	4—5
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,75—1,0

Покрyтия сплавами меди со свинцом получают также из перхлоратных, фторборатных, пирофосфатных и щелочно-глицератных электролитов [5.8].

Сплавы меди с никелем

Медноникелевые сплавы с высоким содержанием никеля (типа монель-металл) и пониженным его содержанием (типа мельхиор) применяют как защитные и защитно-декоративные. Эти сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью во влажной атмо-

сфере. Для электроосаждения медно-никелевых сплавов используют пирофосфатные электролиты [5.8; 5.10]:

	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
никель (в пересчете на металл)	100	65—70
медь (в пересчете на металл)	6—7	30—35
пирофосфат калия свободный	65—70	65—70
сегнетова соль	25—30	25—30
pH электролита	9,2—9,6	9,2—9,6
Режим осаждения:		
температура, °С	60	60
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,0	1,5—2,0
Содержание никеля в сплаве, %	60—70	20

При приготовлении электролитов к насыщенному раствору пирофосфата калия постепенно добавляют при перемешивании раствор сульфатов меди и никеля. При введении депассиватора—сегнетовой соли и соотношении катодной и анодной поверхностей, равном 1 : 1, анодный выход по току равен 100 % (при использовании анодов из сплава, содержащего 50—70 % Ni и 50—30 % Cu (электролит № 1).

5.3. НИКЕЛИРОВАНИЕ

Никель — металл серебристо-белого цвета с желтоватым оттенком: атомная масса 58,7; валентность 2. Плотность никеля 8,9; температура плавления 1450 °С. Твердость матовых осадков никеля может достигать в зависимости от состава электролита и условий осаждения 2,5 ГПа, блестящих осадков 5,5 ГПа. Удельное электросопротивление никеля $0,07 \cdot 10^{-3}$ мкОм·м.

Сильно выраженная способность никеля к пассивированию обуславливает его стойкость в атмосфере, во многих органических кислотах, слабую растворимость в минеральных кислотах и устойчивость в щелочах при всех температурах и концентрациях. Стандартный потенциал никеля равен —0,25 В. По отношению к железу никель является более электроположительным и не может защищать его электрохимически. Никель способен надежно защищать железо от коррозии при полной беспористости покрытия.

Коэффициент сухого трения никеля по стали меняется от 0,11—0,12 для блестящих покрытий до 0,15—0,30 для матовых покрытий, получаемых из различных электролитов.

Никель отличают высокая стойкость в щелочах, высокая склонность к пассивированию и сохранение внешнего вида, высокая гидростойкость и значительная износостойкость; соединения никеля безвредны.

Никелевые покрытия применяются:

— для защитно-декоративной и декоративной отделки изделий и деталей машин, аппаратов, приборов практически во всех отраслях промышленности;

для защиты от коррозии в условиях повышенных температур и специальных средах (щелочи, некоторые кислоты и др.);

— как промежуточный подслои для нанесения других покрытий на сталь с целью обеспечения прочного сцепления покрытий с основой;

— для повышения износостойкости трущихся поверхностей.

Толщина никелевого покрытия определяется его назначением и рекомендуется в следующих пределах [5.3; 5.11], мкм:

Для защитно-декоративных и декоративных покрытий	6—30
В качестве промежуточного подслоя перед нанесением других покрытий	0,5—3
Для защиты от коррозии в агрессивных средах	≤300
Для повышения морозостойкости	20—100

Заменой никелевых покрытий служат:

1) при защитно-декоративной отделке — покрытия белой бронзой, сплавами никеля с цинком, фосфором, бором и др.;

2) износостойкие покрытия хромом, сплавами никель — фосфор, никель — бор, железо — углерод, композиционные покрытия на основе никеля, железа с включениями корунда и других твердых частиц.

В современные электролиты никелирования вводят специальные добавки неорганического и органического происхождения, которые повышают растворимость анодов, предупреждают образование шлама, позволяют получить непосредственно из ванн блестящие осадки с выравниванием поверхности основного металла, предупреждают питтингообразование, повышают твердость и уменьшают пористость осадков.

По составу основных солей электролиты никелирования можно разделить на три основные группы — сульфатные, сульфаматные и фторборатные.

5.3.1. СУЛЬФАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В практике гальваностегии наиболее распространены электролиты на основе сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Эта соль хорошо растворяется в воде (до 400 г/л).

В качестве депассиваторов анодов в эти растворы вводят соли щелочных металлов — хлорид натрия, реже — хлорид калия. В ряде рецептов электролитов на основе сульфата никеля в качестве активатора анодов используют хлорид никеля. Однако особых преимуществ хлорид никеля по сравнению с хлоридами щелочных металлов в электролитах никелирования в качестве активатора анодов не имеет.

В роли буферного соединения обычно используют борную кислоту. Можно в качестве буфера использовать и соли уксусной кислоты. Для электролитов с низким значением pH более эффективны добавки буферных соединений в виде фторида натрия и других фторидов.

Для повышения электрической проводимости ряда электролитов, особенно имеющих низкое содержание сульфата никеля (150—200 г/л), в раствор вводят сульфат натрия или сульфат магния [5.3].

Сульфатные электролиты никелирования имеют высокий катодный выход по току: 90—100 %.

Типичные составы электролитов для обычного (матового) никелирования и режимы их работы [5.3; 5.12; 5.13] — см. табл. 5.15.

ТАБЛИЦА 5.15

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОБЫЧНОГО (МАТОВОГО)
НИКЕЛИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ

Состав электро- лита и режим работы	Электролит					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Состав, г/л:						
никеля сульфат	140—200	150—200	140—150	300—350	400	240
никеля хлорид	30—40	—	—	45—60	—	30
натрия хлорид	—	10—15	5—10	—	—	—
борная кислота	25—40	25—30	25—30	30—40	25—40	—
натрия сульфат	60—80	40—50	40—50	—	—	—
магния сульфат	—	50—60	25—30	—	—	—
натрия фторид	—	—	—	—	2—3	—
янтарная кисло- та	—	—	—	—	—	30
натрия лаурил- сульфат	—	—	—	—	—	0,05—0,1
pH электролита	5,2—5,8	5,0—5,5	5,0—5,5	1,5—4,5	2—3	2,5—3,5
Режим осаждения:						
температура, °C	20—55	20—30	20—35	45—65	50—60	50—60
катодная плот- ность тока,						
А/дм ²	0,5—2,0	0,5—2,0	0,5—1,5	2,5—10	5—10	5—30

Электролит 1 — предусмотрен ГОСТ 9.305—84. Электролиты 2,4 — для стационарных ванн. Электролит 3 — для колокольных и барабанных ванн. Электролит 5 — для получения толстослойных осадков никеля. Электролит 6 — для получения осадков никеля при высоких плотностях тока.

Приготовление электролитов. Электролиты никелирования очень чувствительны к различным примесям органического и неорганического происхождения, особенно таких металлов, как цинк, свинец, медь, железо. Приготавливают электролит никелирования по следующей схеме: в отдельных емкостях растворяют расчетное количество основных солей и сливают растворы в специальную ванну для приготовления электролита в следующей последовательности: борная кислота, сульфат никеля, хлорид натрия. Заполняют ванну для приготовления раствора до рабочего уровня, нагревают ее до 60—80 °C и тщательно перемешивают до полного растворения компонентов.

Проводят селективную очистку электролита для удаления неорганических примесей, для чего доводят рН раствора до 2,0—2,5, вводя разбавленную (1 : 5) серную кислоту; навешивают на анодные штанги аноды без защитных чехлов из расчета 1 анод на погонную длину штанги 0,5—0,6 м; на катодную штангу надевают по возможности максимальное число листов из гофрированной листовой стали; прорабатывают электролит током при плотности 0,1—0,2 А/дм², напряжении 1 В в течение 24—48 ч.

Очищают электролит от органических примесей, для чего подогревают электролит до 60 °С; доводят рН раствора до 5,0 свежеприготовленным карбонатом никеля или разбавленной (1 : 10) щелочью, но ни в коем случае не аммиаком; добавляют перманганат калия (0,25 г/л) или пероксид водорода (2—3 г/л) и тщательно перемешивают раствор в течение 30—60 мин; добавляют в раствор тщательно размельченный активированный уголь, предварительно обработанный разбавленной (1 : 5) серной кислотой из расчета 3 г/л, и перемешивают раствор в течение 4—6 ч. Дают раствору отстояться в течение 6—12 ч при комнатной температуре, после чего отфильтровывают его в рабочую емкость.

Из обычных электролитов получают лишь матовые осадки. Для придания покрытиям декоративного вида их полируют. Операция полирования очень трудоемка и требует применения дорогостоящих и дефицитных материалов, таких как фетровые и хлопчатобумажные круги, хромовая мастика. При этом значительно ухудшаются условия труда в цехах металлопокрытий, не представляется возможным автоматизировать процесс нанесения трехслойных защитно-декоративных покрытий медь — никель — хром.

Кроме того, при полировании теряется до 20 % Ni, идущего на покрытие.

Для получения непосредственно из ванн блестящих осадков в электролит вводят специальные добавки — блескообразователи. В настоящее время известно большое количество блескообразователей для никелирования органического и неорганического происхождения, однако большинство из них ухудшает физико-механические и коррозионные свойства никелевых покрытий, способствует питтингообразованию [5.6; 5.12; 5.13].

Условно блескообразователи, применяемые при никелировании, подразделяют на два класса:

— сильные, или блескообразователи II класса, придающие осадкам значительный блеск уже при малых толщинах покрытия, вызывающие значительное повышение катодной поляризации при осаждении никеля; большинство из них резко увеличивает внутренние напряжения, что приводит к отслаиванию покрытия;

— слабые блескообразователи, или блескообразователи I класса, придающие осадкам незначительный блеск, мало влияющие на катодную поляризацию выделения никеля; эти блескообразователи вызывают в осадках незначительные внутренние

напряжения, знак которых в большинстве случаев противоположен знаку напряжений, вызываемых сильными блескообразователями.

Установлено, что блескообразователи II класса, особенно имеющие двойные и тройные связи, при электролизе, как правило, гидрируются, а сульфогруппы блескообразователей I класса восстанавливаются в конечном счете до сульфида. Сульфид никеля, включаясь в осадок, дезактивирует каталитические центры никеля, замедляет параллельную реакцию разряда ионов водорода и процессы гидрирования блескообразователей, снижает наводороживание осадков [5.14].

Некоторые блескообразователи способствуют повышению толщины осадков в микроуглублениях катодной поверхности, приводя к выравниванию ее микропрофиля. Это явление получило название «выравнивания» или «сглаживания»; вещества, способствующие этому, называют выравнивающими добавками.

Ряд соединений, особенно те, которые понижают поверхностное натяжение никелевых растворов, способствует подавлению питтинга в электролитах никелирования значительно лучше, чем применяемые для этих целей в обычных электролитах окислители (пероксид водорода и др.).

Таким образом, современные электролиты блестящего никелирования содержат три-четыре типа добавок. При составлении электролитов блестящего никелирования добавки подбирают так, чтобы одно вещество выполняло различные функции, например было одновременно блескообразователем и выравнивающей добавкой.

В настоящее время в отечественной промышленности используется довольно большое количество электролитов блестящего никелирования. Большинство из них обладает выравнивающим действием. Ниже приведены составы электролитов блестящего никелирования, имеющих наибольшее практическое применение в промышленности [5.2; 5.3; 5.11—5.13; 5.16].

Электролиты для блестящего никелирования мелких изделий насыпью

Состав, г/л:	№ 1	№ 2	№ 3
никеля сульфат	120—170	120—150	120—150
никеля хлорид	—	—	15—25
натрия хлорид	10—15	—	—
борная кислота	20—30	30—40	25
аммония хлорид	—	20—30	—
1,4-бутилендиол	—	0,4—0,7	—
сахаря	—	0,8—1,0	—
барбитуровая кислота	—	0,03—0,09	—
1,5-нафталендисульфокислота	1—2	—	—
кадмия сульфат	—	—	0,03—0,05
смачивающая добавка (изоприлнафталинсульфокислота)	—	—	0,01
pH электролита	4,8—5,5	3,5—5,8	4,5—5,5
Режим осаждения:			
температура, °C	20—40	20—60	20—30
напряжение, В	8—12	10—15	12—15
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,2	0,3—0,8	0,5—0,8

Электролит № 2 обладает выравнивающим действием.

Электролит № 3 можно применять и самостоятельно, и в сочетании с электролитом № 1, при этом 90 % расчетного времени детали покрывают по технологии, принятой для первого электролита.

Кроме того, для покрытия изделий насыпью в колоколах и барабанах можно использовать электролиты блестящего никелирования в стационарных ваннах № 2—6 (концентрацию сульфата никеля в них при этом целесообразно снизить до 120—170 г/л).

Электролиты для блестящего никелирования в стационарных ваннах — см. табл. 5.16.

Электролиты № 1—5 обладают выравнивающим действием.

Электролит № 5 содержит две выравнивающие добавки и обладает высокой выравнивающей способностью.

Все добавки, входящие в состав никелевых электролитов, за исключением кумарина, растворяются в подогретом электролите или горячей воде.

Кумарин растворяется в ледяной уксусной кислоте или борной кислоте в соотношении 1 : 4.

Из слабых блескообразователей лучшую растворимость имеют хлорамин Б и соли нафталиндисульфокислоты.

Большинство электролитов блестящего никелирования содержат серусодержащие добавки. Это ведет к снижению коррозионной стойкости блестящих никелевых покрытий по сравнению с матовыми, механически полированными осадками, полученными из электролитов без добавок. Кроме того, в электролитах блестящего никелирования для получения блестящих осадков приходится увеличивать концентрацию выравнивающей добавки — сильного блескообразователя, что способствует снижению выравнивающей способности [5.13; 5.15].

Для повышения коррозионной стойкости блестящих никелевых покрытий разработаны системы двух- и трехслойных никелевых покрытий, а также покрытие никель—сил.

Двухслойные никелевые покрытия получают при никелировании изделий в двух электролитах, различающихся по составу добавок. В состав первого электролита вводят лишь бессернистые добавки, большая часть которых отличается высокими выравнивающими свойствами. Осадки из этого электролита получают полублестящими, обладают высокой пластичностью и имеют столбчатую структуру повышенной коррозионной стойкости.

Второй, блестящий, слой наносят из обычных электролитов блестящего никелирования (см. с. 190). Покрытия из этих электролитов содержат около 0,08—0,1 % S, имеют пластинчатую структуру. Практически лучшие в коррозионном отношении осадки получают при толщине второго (внешнего) блестящего слоя, равной 25—35 % от всей толщины двухслойного покрытия.

Повышенная коррозионная стойкость двухслойных никелевых покрытий в основном обусловлена тем, что коррозия начинается

ТАБЛИЦА 5.15

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ БЛЕСТЯЩЕГО НИКЕЛИРОВАНИЯ
В СТАЦИОНАРНЫХ ВАННАХ

Состав электро- лита и режим осаждения	Электролит					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Состав, г/л:						
никеля сульфат	250—300	250—300	100—360	200—250	250—300	250—300
никеля хлорид	50—60	—	30—200	—	30	—
натрия хлорид	—	10—15	—	10—15	—	10—15
борная кислота	25—40	30—40	30—50	30	30	25—40
натрия (калия) фторид	—	—	—	—	—	5—6
1,4-бутиндиол	0,2—0,5	0,2—3,0	—	0,2—0,3	—	—
сахарин	0,7—1,2	—	0,3—2,0	—	1—2	—
фталимид	0,08— 0,12	—	—	—	—	—
формальдегид	—	—	—	—	—	0,4—0,8
хлорамми Б	—	1—2	—	—	—	—
кумарин	—	—	—	—	0,2—1,0	—
пропаргиловый спирт	—	—	—	—	0,056— 0,112	—
паратолоулсуль- фамид	—	—	2,0	—	—	—
2,6 (2,7)-нафта- линдисульфокси- слота	—	—	—	—	—	2—4
1,5-нафталинди- сульфокислота	—	—	—	1,5—2,0	—	—
моющее средство «Прогресс»	—	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	—	—
сульфонол	—	—	—	—	—	0,015
НИБ-3, мл/л	—	—	0,3—10,0	—	—	—
выравнивающая композиция	—	—	0,03— 0,15	—	—	—
pH электролита	4—5	4—5	3—5	4,5—5,5	4,0—4,5	5,8—6,0
Режим осаждения:						
температура, °С	55±5	50±5	50—60	45±5	40—60	40—50
катодная плот- ность тока, А/дм²	3—8	2—5	2—8	2—4	1—10	3—5,0

всегда в блестящем (верхнем), содержащем серу, слое комбини-
рованного никелевого покрытия, который является анодом по
отношению и к хрому, и к полублестящему слою никеля. Корро-
зионный процесс, достигая полублестящего слоя, затормажива-
ется, так как далее он распространяется в горизонтальной
плоскости по границе двух слоев комбинированного никелевого
покрытия. Кроме того, двухслойные покрытия обладают мень-
шей пористостью, так как поры в разных слоях никелевого по-
крытия перекрываются [5.12; 5.13; 5.6].

Для получения полублестящих никелевых покрытий применяют обычный сульфатный электролит никелирования, г/л:

Никеля сульфат	250—300
Натрия хлорид	10—15
или никеля хлорид	40—60
Борная кислота	30—40

При этом вводят одну из следующих добавок или комбинаций добавок, г/л:

1. 1,4-бутиндиол или	0,05—0,15
в пересчете на 35 %-ный водный раствор	0,1—0,4 мл/л
2. Кумарин	0,1—0,2
3. Уротропин	0,02—0,07
4. 1,4-бутендиол или	0,15—0,3
1,4-бутиндиол	0,3—0,4 мл/л
Калий бифталат или сульфосалициловая кислота	0,1—1,0
Формалин (40 %)	0,3—0,8 мл/л

Режим работы этих электролитов не отличается от режимов работы электролитов никелирования с выравнивающими добавками.

Еще более эффективна в коррозионном отношении система *трехслойного никелирования*. Ее отличие от двухслойного состоит в том, что между полублестящим и блестящим никелевыми слоями наносят слой никеля толщиной 0,75—1,0 мкм, содержащий 0,12—0,2 % S. Этот слой является еще более активным анодом по сравнению с верхним блестящим слоем, вследствие чего коррозионные разрушения развиваются вдоль границы блестящего и полублестящего слоев [5.6].

Основной состав электролита и режим работы при нанесении промежуточного слоя никеля с высоким содержанием серы такие же, как в случае блестящего никелирования (см. с. 192). Для его нанесения используют следующую комбинацию добавок, г/л: парааминобензолсульфамид 0,18—0,25; сахарин 0,8—1,5.

Высокими коррозионными свойствами обладает также система *никель—сил—хром*. Благодаря введению в электролит блестящего никелирования высокодисперсных твердых частиц, размер которых должен быть от коллоидных до частиц порядка микрометров, на последующем хромовом покрытии образуется множество пор, обеспечивающих равномерное распределение коррозионного процесса по всей поверхности никелевого покрытия. Оптимальное количество пор в этой системе — от 10 до 200 тыс. на 1 см². Толщина хромового покрытия не должна превышать 0,25—0,5 мкм [5.13; 5.2; 5.4].

В качестве частиц для покрытий никель—сил используют нерастворимые оксиды, сульфаты, силикаты, бориды, оксалаты, кремнезем, каолин, корунд, разные синтетические органические и неорганические вещества и т. д. Максимальное число включений при благоприятных условиях осаждения доходит до $7 \cdot 10^7$ на 1 см².

Для осаждения покрытий никель — сил используются электролиты блестящего никелирования со следующими частицами, г/л:

Каолин высокодисперсный с частицами размером 1—3 мкм	0,3—2,0
Корунд марки М-5	20—30
Каолин А-380	1—20
Аэросил марки КРХС	0,1—2,0

Режим осаждения: рН = 3,5÷4,5; температура 50—60 °С; катодная плотность тока 2—8 А/дм². Воздушное перемешивание, оптимальная интенсивность перемешивания — 200 л/мин на 1 м длины катодной штанги. Процесс ведут без непрерывной фильтрации электролита.

Основные неполадки в работе сульфатных электролитов никелирования и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Покрытие не осаждается, наблюдается обильное газовыделение на катоде	Повышенная кислотность Низкая температура электролита Раствор загрязнен азотной или хромовой кислотой	Измерить и откорректировать рН электролита Повысить температуру электролита выше 15 °С Сменить электролит
Низкая скорость осаждения никеля и непрерывное выделение водорода при нормальной катодной плотности тока	Низкая температура электролита Малая площадь анодов Слабая проводимость электролита Пассивирование анодов	Подогреть электролит Увеличить поверхность анодов Добавить проводящие соли Зачистить аноды металлической щеткой, установить соотношение между $S_k : S_a = 1 : 1$ Провести селективную очистку электролита
Темный, пятнистый осадок при нормальной катодной плотности тока	Ванна загрязнена примесями меди, железа, цинка Завышенное значение рН электролита Низкая электропроводность электролита	Проверить и откорректировать кислотность электролита Довести до рецептурного значения концентрацию проводящих солей Тщательно перемешать электролит
Хрупкие осадки	Неравномерное распределение блескообразователей в объеме ванны Заниженное значение рН электролита Повышенная плотность тока, низкая температура электролита, недостаточное перемешивание	Измерить и откорректировать рН электролита Снизить плотность тока, повысить температуру электролита, увеличить интенсивность перемешивания

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Хрупкие осадки	Заниженная концентрация борной кислоты Загрязнение электролита органическими соединениями Завышенное содержание блескообразователей в электролите	Довести концентрацию борной кислоты до рецептурного значения Провести очистку электролита с помощью перманганата калия или пероксида водорода Снизить концентрацию блескообразователей в растворе при помощи активированного угля или проработкой током Откорректировать или сменить ванны подготовки
Плохое сцепление покрытия с основой, отслаивание никеля	Плохое обезжиривание и активирование покрываемых изделий Загрязнение электролита неорганическими и органическими примесями Перерывы электрического тока во время электролиза Большие внутренние напряжения осадков, полученных из электролитов с блескообразователями	Провести селективную очистку ванны и обработать ее активированным углем и/или перманганатом калия (или пероксидом водорода) Проверить и тщательно зачистить все контакты Увеличить концентрацию добавки, понижающей внутренние напряжения осадков; провести очистку раствора активированным углем
Пригоревшие края покрываемых изделий	Завышенная плотность тока Заниженная концентрация ионов никеля в растворе	Снизить значение катодной плотности тока, повысить температуру раствора и интенсивность перемешивания Провести химический анализ и откорректировать концентрацию ионов никеля
Шероховатые осадки	Заниженная концентрация никеля и борной кислоты Суспензированные твердые частицы в растворе	Откорректировать раствор до рецептурного значения Провести тщательную фильтрацию электролита
Питтинг на покрытии	Ванна загрязнена органическими примесями Завышенная плотность тока и кислотность раствора, заниженная температура	Провести обработку раствора активированным углем или/и перманганатом калия (пероксидом водорода) Откорректировать режим электролиза

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Низкая рассеивающая способность электролита	Заниженная концентрация борной кислоты в растворе Недостаток в электролите антипиттинговой добавки Плохая электрическая проводимость электролита Заниженная плотность тока Недостаточная поверхность анодов	Откорректировать содержание борной кислоты в электролите Добавить в электролит антипиттинговую добавку Откорректировать концентрацию проводящих солей в электролите Довести плотность тока до рецептурного значения Увеличить площадь анодов в ванне до соотношения $S_k : S_a = 1 : 1$
Осадки желтого цвета	Завышенное значение pH электролита	Откорректировать кислотность электролита
Осадки черного цвета	Наличие в электролите примесей цинка	Довести pH электролита до 6,3—6,5, провести селективную очистку, дать электролиту отстояться и декантацией перелить раствор в рабочую ванну
Матовые осадки в электролитах блестящего никелирования	Низкая концентрация блескообразователей в электролите Несоответствующая температура и кислотность электролита Большое количество неорганических и органических посторонних примесей в электролите	Добавить блескообразователи в электролит Довести кислотность и температуру электролита до рецептурного значения Провести селективную очистку, обработать раствор активированным углем, перманганатом калия или пероксидом водорода и вновь добавить блескообразователи

5.3.2. ФТОРБОРАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Фторборатные электролиты составляют на основе фторбората никеля; кроме того, в них содержится небольшое количество свободной борфтористоводородной кислоты и борная кислота. Эти электролиты обладают хорошими буферными свойствами и большей устойчивостью по сравнению с некоторыми сульфатными электролитами никелирования. Выход по току в этих электролитах достигает 100 %. Осаждение можно вести при высоких плотностях тока — до 20 А/дм² [5.12; 5.13].

Состав электролита, г/л:

фторборат никеля	300—400
хлорид никеля	10—15
борная кислота	10—15
pH	3,0—3,5

Режим осаждения:
 температура, °C 10—20
 катодная плотность тока, А/дм² 45—55

Микротвердость осадков, полученных из этого электролита, достигает 3,0—3,5 ГПа. Электролит используют для нанесения покрытий как в стационарных ваннах, так и в барабанах и колоколах.

5.3.3. СУЛЬФАМАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Сульфаматные электролиты составляют на основе сульфамата никеля; кроме того, в них входят борная кислота и небольшое количество хлоридов, а также добавки.

Сульфаматные электролиты образуют покрытия с минимальными внутренними напряжениями, поэтому их применяют для нанесения толстых осадков никеля в гальванопластике, при покрытии неметаллов по проводящему слою или металлов по разделительному, а также для осаждения специальных, например магнитных, сплавов. Выход по току никеля из сульфатных электролитов составляет около 100 % [5.2; 5.3; 5.11; 5.12].

Электролит для осаждения никелевых покрытий из сульфаматных электролитов, г/л:

Сульфамат никеля	300—400
Хлорид никеля	12—15
Борная кислота	25—40
Сахарин	0,5—1,5
Лаурилсульфат натрия . . .	0,1—1,0

Режим осаждения: катодная плотность тока 5—12 А/дм²; температура 50—60 °C; pH = 3,6÷4,2.

Для получения твердых и износостойких никелевых покрытий в ряде случаев в электролиты никелирования вводят гипофосфит натрия.

Электролит для осаждения таких покрытий имеет следующий состав, г/л:

Сульфат никеля	180—200
Хлорид никеля	25—30
Ортофосфорная кислота . . .	40—55
Борная кислота	20—30
Гипофосфит натрия	5—10

Режим осаждения: катодная плотность тока 8—12 А/дм²; температура 70—80 °C; pH = 2÷3.

Осадки из электролита содержат до 10 % P. Выход по току — порядка 70 %. Микротвердость покрытий достигает 5,0—5,5 ГПа, а после термической обработки (300—400 °C, 1 ч) увеличивается до 10,0—12,0 ГПа.

Коэффициент трения никелевого слоя по стали и чугуны на 30 % ниже, чем хромовых покрытий.

5.3.4. ЧЕРНОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Процесс черного никелирования заключается в получении покрытий черного цвета из электролита, содержащего в основном соли никеля и цинка в различных соотношениях. Кроме солей никеля и цинка, в состав электролита входят серосодержащие соединения — в основном роданиды, легко восстанавливаемые на катоде с образованием сульфидов никеля и цинка. Состав осадков довольно сложен и зависит от типа электролита и режима его работы. При ведении процесса с роданидами массовая доля осадков следующая: 40—60 % Ni; 20—30 % Zn; 10—14 % S; органические соединения (большой частью неопределенного состава) — 10 % и более.

Покрытие «черный никель» обладает более высокой твердостью и прочностью по сравнению с оксидными пленками и широко используется для отделки различных изделий.

Толщина слоя «черного никеля» обычно не превышает 0,5—0,7 мкм. Вследствие этого коррозионная стойкость его осадков низка, кроме того, они недостаточно сцеплены со сталью. Поэтому при осаждении «черного никеля» на стальные детали необходимо предварительно нанести слой меди, цинка или никеля. Толщина подслоя должна быть не менее 5 мкм для никеля, 8 мкм для меди, 10 мкм для цинка.

Электролиты для черного никелирования в стационарных ваннах — см. табл. 5.17.

ТАБЛИЦА 5.17

**СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЧЕРНОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ
И РЕЖИМЫ ИХ РАБОТЫ**

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
никеля сульфат	50	75	50	50
цинка сульфат	25	25	25	25
никель-аммония сульфат	—	45	—	—
аммония сульфат	15	—	15	15
калия роданид	32	—	25	30
натрия роданид	—	15	—	—
борная кислота	—	25	—	—
натрия ацетат	—	—	—	15
лимонная кислота	—	—	2	—
pH	4,5—5,5	5,6—5,9	5,2—5,5	4,5—5,5
Режим осаждения:				
температура, °C	18—25	40—50	18—25	30—40
катодная плотность тока, А/дм ²	0,1—0,15	1,0—1,3	0,1	0,1—0,3

Для черного никелирования мелких изделий насыпью в колоколах используют [5.17] следующий электролит, г/л:

Никеля сульфат	50—60
Цинка сульфат	20—25
Аммония сульфат	15—20
Калия роданид	32—35

Вместо роданида калия можно применять роданид натрия (27—30 г/л) или роданид аммония (25—27 г/л).

Режим работы: сила тока на колокол 20—35 А; напряжение 6 В; температура 20—25 °С; $pH = 5,2 \div 5,8$; поверхность загрузки 100—120 дм², продолжительность осаждения 45—60 мин, аноды — никелевые и цинковые в соотношении 1 : 1; частота вращения колокола 10—12 об/мин.

Чтобы предупредить пассивирование катодных контактов, их необходимо протравливать после каждой загрузки в 50 %-ной серной кислоте.

Для повышения коррозионной стойкости и сопротивления истиранию черные никелевые покрытия следует промасливать или покрывать бесцветным лаком.

5.3.5. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Покрывают сплавами никеля с кобальтом и железом, обладающие определенными магнитными характеристиками — см. раздел 7.

Покрывают сплавами никеля с титаном обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с чисто никелевыми. Эти сплавы осаждают из электролитов:

1. Состав, г/л:	
титан	72
хлорид никеля	120
борфтористоводородная кислота, мл/л	500
гликоль, мл/л	70
лаурилсульфат натрия	50
этиловый спирт, мл/л	50
Режим осаждения:	
температура, °С	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	5—10

Электролит готовят, растворяя титан в борфтористоводородной кислоте, добавляя затем в ванну раствор хлорида никеля и остальные компоненты.

2. Состав, г/л:	
гидроксид титана	7—8
хлорид никеля	40—50
плавиковая кислота (40 %), мл/л	20—23
аммиак 25 %-ный, мл/л	3—5
pH	3—4
Режим осаждения:	
температура, °С	20—40
катодная плотность тока, А/дм ²	2—10
Аноды	Никелевые

Сплав содержит до 3 % титана.

Сплавы никеля с рением отличаются повышенной твердостью и износостойкостью. Их осаждают из электролита.

Состав, г/л:	
перренат калия	3—5
сульфат никеля	15—20
сульфат аммония	200
pH	3
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	10
Аноды	Свинцовые

Содержание рения в сплаве 8—10 %. При изменении концентрации основных компонентов (перрената калия до 15 г/л, сульфата никеля до 2—3 г/л) содержание рения в сплавах можно увеличить до 80—90 %. Эти сплавы по коррозионной стойкости значительно превосходят чистый рений, по жаростойкости почти не уступают рению, а по твердости (20 ГПа) превосходят его. Наводороживание никельренийевых покрытий в 40—100 раз ниже, чем у чистого рения.

Антифрикционные сплавы никеля с индием осаждают из электролита:

Состав, г/л:	
индий	0,8—1,0
никель	100—110
сульфаминовая кислота	50—55
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	5—8

Сплав содержит 4—10 % In. Микротвердость сплава 5,5—6,0 ГПа, коэффициент трения по стали 0,13—0,15.

Для осаждения сплавов, содержащих 20—25 % In, применяют электролит:

Состав, г/л:	
сульфат никеля	40
сульфат индия	4
сульфат аммония	20
тарtrat натрия	50
аммиак	250
pH	9,0—10,5
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,0

5.4. КОБАЛЬТИРОВАНИЕ [5.18—5.21]

Кобальт — металл серебристо-белого цвета с красноватым оттенком. Атомная масса 58,9, валентность 2 и 3. Плотность кобальта 8,83. Температура плавления 1495 °C. Стандартный потенциал кобальта по отношению к его двухвалентным ионам равен —0,28 В, к трехвалентным ионам +0,4 В.

Кобальт устойчив в щелочных растворах, растворяется в разбавленных кислотах. Твердость кобальтовых покрытий 3,6—9,3 ГПа. Область применения кобальта ограничена, так как по защитным свойствам он несколько уступает никелю, а по стоимости выше его. Кобальтовые покрытия используются для повышения коррозионной стойкости изделий, работающих в газовой среде, содержащей серу, а также как жаростойкие покрытия (до 800—900 °С).

Для осаждения кобальта используют сульфатные, хлоридные, фторборатные и сульфаматные электролиты.

Сульфатный электролит для кобальтирования

Состав, г/л:	
сульфат кобальта	300
натрия хлорид	20
борная кислота	40
pH	5—6
Режим осаждения:	
температура, °С	40
катодная плотность, А/дм ²	До 15
Выход по току, %	~95

Блестящие покрытия кобальтом получают из следующего электролита:

Состав, г/л:	
кобальта хлорид	200
алюминия фторид	40
борная кислота	20
pH	4,5—5,0
Режим осаждения:	
температура, °С	30
катодная плотность тока, А/дм ²	3—5

Более широко применяют покрытия из сплавов кобальта, особенно с никелем, тем более что потенциалы осаждения этих металлов отличаются незначительно и получение сплавов не представляет затруднений. Сплавы используют для защитно-декоративных целей, получения покрытий с определенными магнитными свойствами, изготовления матриц, применяемых при прессовании пластмасс.

Состав электролита, г/л:	
сульфат никеля	200
сульфат кобальта	30
хлорид натрия	15
борная кислота	25
pH	5,0—5,6
Режим осаждения:	
температура, °С	17—27
катодная плотность тока, А/дм ²	До 3

В сплаве содержится 12—15 % Со, с повышением плотности тока его содержание растет. Наибольшая микротвердость (4,50 ГПа) наблюдается у сплавов с содержанием кобальта около 30 %. Поскольку в анодах из сплавов кобальт растворяется

предпочтительно, следует использовать аноды из никеля, а концентрацию кобальта поддерживать периодическим введением солей кобальта в электролит.

Комбинированные электролитические покрытия с жаростойкими свойствами получают из электролита:

Состав, г/л:	
сульфат кобальта	450
хлорид натрия	15
борная кислота	30
карбид крома	80
pH	5
Режим осаждения:	
температура, °C	37
катодная плотность тока, А/дм ²	5

Для обеспечения жаростойкости после нанесения покрытия производят термическую обработку в течение 2—20 ч при (1000 ± ± 100) °C.

Высокой жаростойкостью обладают сплавы кобальта с вольфрамом. Покрытия получают из электролита:

Состав, г/л:	
сульфат кобальта	15
вольфрамат натрия	100
цитрат аммония	40
pH	5,0
Режим осаждения:	
температура, °C	40
катодная плотность тока, А/дм ²	1

В сплаве содержится около 40 % W. Аноды из вольфрама и кобальта.

Сплавы кобальта с никелем, обладающие хорошими магнитными свойствами, получают из электролита:

Состав, г/л:	
сульфат никеля	140
сульфат кобальта	120
борная кислота	30
хлорид натрия	10
pH	4—5
Режим осаждения:	
температура, °C	45—55
катодная плотность тока, А/дм ²	2

Содержание никеля в сплаве 25—30 %.

Приготовление и обслуживание электролитов для осаждения кобальта такие же, как и электролитов для никелирования.

5.5. ЖЕЛЕЗНЕНИЕ [5.18—5.31]

Железо—металл светло-серого цвета. Атомная масса 55,85, валентность 2 и 3. Плотность железа 7,7, температура плавления 1536 °C. Железо пластично и ковко. Стандартный потенциал железа по отношению к его двухвалентным ионам равен — 0,44 В, к трехвалентным ионам — 0,03 В.

Процесс железнения в литературе часто называют осталиванием. Однако такой термин характеризует не состав получаемого покрытия, а его высокие физико-механические свойства, которые приближаются к свойствам стали. На катоде осаждается практически чистое (99,9 %) железо. В виде примесей в осадок включаются углерод, сера, фосфор, различные легирующие металлы, в значительном количестве (до 0,1 %) содержится водород. Термин «осталивание» обоснованно может быть отнесен только к тем покрытиям железом, в которые специально включаются частицы графита, например при использовании электролита с добавлением сахара, глюкозы.

Коррозионная стойкость электролитического железа выше, чем металлургического и обычных сталей, но оно все же окисляется и покрывается ржавчиной, поэтому покрытия железом не используют ни как защитные, ни как декоративные. С этой целью можно применять покрытия сплавами на основе железа.

Железнение нашло применение при получении мягкого электролитического железа значительной толщины, в качестве подслоя при покрытии чугуновых изделий, для покрытия пластинок из твердого сплава перед напайкой. Но наибольшее распространение оно получило при восстановлении размеров и упрочнении деталей машин и механизмов.

В настоящее время, кроме восстановления изношенных деталей, железнение используют для повышения износостойкости изделий с низкой поверхностной твердостью, исправления брака, допущенного при механической обработке, в качестве слоя, улучшающего приработку.

Широкое применение электролитического железнения объясняется следующими его преимуществами. По сравнению с хромированием достигается более высокая скорость нанесения покрытия, снижается расход электроэнергии, улучшается распределение металла на поверхности изделий сложной формы, ниже стоимость используемых материалов. По сравнению с металлизацией обеспечивается высокая прочность сцепления покрытия с основой, экономный расход металла, возможность наращивать тонкие работоспособные покрытия. По сравнению с наплавкой отсутствует термическое воздействие на металл основы, не происходит коробления деталей, возможно одновременное восстановление большого числа изделий, что сокращает долю ручного труда.

Железные покрытия характеризуются следующими свойствами:

1. Микротвердость покрытия — от H_{100} 1,50 ГПа ($\sim$ HB 150) до H_{100} 6,00 ГПа (HRC 50—52) в зависимости от условий электролиза.

2. Скорость нанесения покрытий составляет в среднем 0,2 мм/ч по диаметру на каждые 10 А/дм² плотности тока.

3. За один цикл, не вынимая деталей из ванны для промежуточной механической обработки, можно наращивать слой железа толщиной до 3 мм.

4. Значительное снижение циклической прочности изделия наблюдается только в случае покрытий с крупными трещинами, которые проходят через весь их слой.

5. Износостойкость твердых покрытий в подвижных соединениях сопоставима с износостойкостью закаленной углеродистой стали.

6. Прочность сцепления с основой такова, что покрытие не отслаивается даже при разрушении изделия.

7. Поддержание заданных параметров электролиза легко автоматизировать, что гарантирует стабильность свойств получаемых покрытий.

В настоящее время известно много составов электролитов и режимов электролиза, что дает возможность получать железные покрытия с широким диапазоном свойств. Благодаря этому возможен выбор состава электролитов и режимов электролиза, наиболее подходящих для решения конкретных задач: обеспечения высокой износостойкости или циклической прочности, повышения коррозионной стойкости или исключения нагрева изделия в процессе электролиза и т. д.

Наиболее ранними по времени появления были холодные электролиты, основным компонентом которых был сульфат железа. Концентрация сульфата железа невысока в связи с малой растворимостью при комнатной температуре.

Простой и надежно работающий электролит:

Состав, г/л:	
сульфат железа	150
хлорид натрия	100
pH	5,0
Режим осаждения:	
температура, °C	20—25
катодная плотность тока, А/дм ²	0,1—0,2

Более твердые покрытия получают, если в этом электролите заменить хлорид натрия сульфатом магния в количестве 100 г/л и довести кислотность до pH около 6. Подкисление производится нитратом натрия до концентрации около 0,003 г/л.

Более высокую плотность тока можно применять в смешанном холодном электролите:

Состав, г/л:	
сульфат железа	150
хлорид железа	75
сульфат аммония	120
оксалат аммония	8
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	1

Хлоридный электролит, работающий в том же режиме, более прост по составу:

Хлорид железа	300
Хлорид аммония	250

Недостаток холодных электролитов — ведение электролиза при высоком значении рН (3,5—5,0), поэтому незначительное повышение плотности тока или кислотности вызывает резкое падение выхода по току, на катоде начинается усиленное выделение водорода. Кроме того, железо может легко окисляться кислородом воздуха, что ухудшает качество покрытия. Для предупреждения этого в электролит иногда добавляют небольшое (10—20 г/л) количество бикарбоната натрия. При введении его бурно выделяется углекислота, а на зеркале образуется пена, которая переходит в плотную пленку оксида железа. Пленка предохраняет электролит от окисления, однако разрушается при загрузке и выгрузке изделий.

Для повышения стабильности электролиза за счет увеличения гидратообразования железа и обеспечения буферных свойств электролита в него вводят органические кислоты: муравьиную, лимонную. Например, используют сульфатный электролит следующего состава, г/л:

Сульфат железа	280
Аминоуксусная кислота	10

Режим электролиза: катодная плотность тока до 10 А/дм², температура электролита 17—27 °С; рН = 2; возможно перемешивание электролита воздухом. Выход по току 85 %.

Покрyтия железом получаютcя зеркально блестящими, микротвердость 6,00 ГПа.

К недостаткам электролита следует отнести то, что при температуре выше 37 °С качество покрытия резко ухудшается, а в случае пассивирования железного анода возможно образование цианистого водорода.

Для увеличения допустимых плотностей тока при использовании холодных электролитов — сульфатного и хлоридного (с концентрацией основной соли около 400 г/л) — вводят янтарную кислоту в количестве 1 г/л. В случае хлоридного электролита при рН = 0,5 и температуре 22 °С можно применять катодную плотность тока от 10 до 50 А/дм², а в случае сульфатного, но при рН = 2,0 — от 3 до 15 А/дм². Выход по току составляет около 90 % и мало зависит от плотности тока. Покрyтия получаютcя блестящими; их микротвердость достигает 7,00—7,50 ГПа.

С этой же целью в хлоридный электролит вводят 0,5—2,0 г/л аскорбиновой кислоты. При концентрации хлорида железа, равной 600 г/л, и температуре 22—37 °С получаютcя покpытия с однородной дисперсной структурой при катодной плотности тока до 30 А/дм².

Для получения железных покрытий с высокими механическими свойствами используют электролиты с органическими сульфокислотами. Например, в метилсульфатном электролите с концентрацией соли железа 350 г/л при рН = 1,5÷2,0, температуре 17—57 °С и катодной плотности тока 10—15 А/дм² покpытия полу-

чаются мелкозернистыми с невысокими внутренними напряжениями и микротвердостью 7 ГПа. Однако прочность сцепления с основой пониженная. Электролиты не агрессивны, но их широко внедрению препятствует высокая стоимость.

Для восстановления размеров изношенных деталей широко применяются горячие хлоридные электролиты:

Состав, г/л:	
хлорид железа	200—400
соляная кислота	1,0—3,0
Режим осаждения:	
температура, °C	47
катодная плотность тока, А/дм ²	До 50

Иногда рекомендуется добавлять хлорид марганца — около 10 г/л. Выход по току 80—90 %. Покрытия получаются светлыми, плотными.

Для повышения скорости осаждения можно использовать горячие сульфатные электролиты:

Состав, г/л:	
сульфат железа	400
сульфат алюминия	100
pH	2—3
Режим осаждения:	
температура, °C	57
катодная плотность тока, А/дм ²	12

Выход по току около 80 %. Электролит можно перемешивать сжатым воздухом. Микротвердость покрытия — до 4,00 ГПа.

Для нанесения покрытий на крупногабаритные массивные изделия применяют проточный электролит:

Состав, г/л:	
хлорид железа	500
соляная кислота	2,5
Режим осаждения:	
температура, °C	70—80
катодная плотность тока, А/дм ²	50

Микротвердость составляет 4,50—5,00 ГПа. Покрытия получаются гладкими до толщины 1,5 мм. Выход по току около 95 %.

Независимо от состава электролита и режима электролиза следует иметь в виду, что металлы группы железа обладают высокой химической поляризацией, поэтому даже в растворах простых солей при высоких концентрациях и температурах электролита покрытия имеют высокие внутренние напряжения и твердость.

Выход по току железа тесно связан с кислотностью, температурой электролита и плотностью тока. Выход по току, равный 90—95 %, достигается при содержании кислоты не более 1 г/л; при 2—3 г/л он понижается до 80 %, а при 5—6 г/л — до 50 %. С повышением температуры, особенно более 60—70 °C, перенапряжение выделения железа понижается более интенсивно, чем перенапряжение выделения водорода, поэтому выход по току

достигает 80—90 % и в дальнейшем изменяется незначительно. При этих же температурах электролиза существенно снижается содержание водорода в покрытии. Катодная плотность тока сильно влияет на выход по току только до 10—15 А/дм², при более высоких плотностях выход по току увеличивается незначительно.

Распределение металла на катоде достаточно хорошее, поэтому при железнении нет необходимости изготавливать и применять аноды, повторяющие форму катода.

Присутствие в электролите более 0,5—1,0 г/л ионов Fe²⁺ недопустимо, так как это приводит к гидролизу и включению в покрытие гидроксида железа, который ухудшает свойства. Накопление Fe²⁺ происходит при использовании нерастворимых анодов или в то время, когда электролит не работает.

При железнении обычно применяют растворимые аноды, поэтому их помещают в чехлы из стеклянной ткани, чтобы предупредить попадание в электролит шлама. Содержание кислоты в электролите постоянно понижается, и необходимо корректирование в зависимости от количества пропущенного через электролит тока. После прохождения каждого ампер-часа следует добавлять 0,8 г кислоты. Определять содержание кислоты в электролите с помощью титрования следует обязательно с комплексообразователем для железа.

Для получения ровных гладких покрытий необходимо содержать электролит свободным от взвешенных частиц и не применять очень высоких плотностей тока.

В зависимости от условий электролиза железные покрытия могут иметь структуру трех типов:

1. Покрытия без трещин получают при высокой температуре и низкой плотности тока, имеют светлую матовую поверхность и структуру в виде плотных игл, перпендикулярных поверхности катода. Внутренние напряжения и твердость низкие.

2. Покрытия с редкими, но большими по размерам трещинами образуются с повышением катодной плотности тока и снижением температуры электролита. Такие покрытия сильно (до 50 %) снижают циклическую прочность изделий, но хорошо работают на износ.

3. Покрытия с мелкой сеткой трещин. Имеют микротвердость ~5,00 ГПа, незначительно снижают циклическую прочность, обладают высокой износостойкостью.

Улучшение свойств покрытий достигается нагревом. При нагреве до 150—200 °С количество водорода в покрытии уменьшается в 2—3 раза, несколько повышается циклическая прочность, в некоторых случаях и твердость. Однако при нагреве до 400 °С и выше механические свойства резко ухудшаются.

В производственных условиях электролит железнения обычно готовят травлением стружки низкоуглеродистой стали в кислоте или восстановлением хлорида железа железной стружкой.

Активирование черных металлов производят в ванне железнения. Оно заключается в выдержке изделий без тока, продолжительность зависит от температуры и кислотности электролита, химической стойкости металла изделия. Ориентировочная длительность активирования 0,25—1 мин.

Массивные изделия перед активированием промывают не в холодной, а в горячей воде для одновременного прогрева. Температура воды — не более 50 °С, продолжительность 0,5—2 мин.

После активирования плотность тока повышается постепенно от 3—5 А/дм² до требуемой величины в течение 5—10 мин.

Для покрытий железом обязательна нейтрализация, которую осуществляют в ванне с 10 %-ным раствором щелочи в течение 10—15 мин. Хорошие результаты для повышения коррозионной стойкости дает промасливание изделий.

Механическую обработку покрытий, имеющих микротвердость ниже 4,00 ГПа, производят резцами группы ВК или минерало-керамическими; при более высокой твердости следует использовать шлифование с обильной подачей охлаждающей жидкости и глубиной врезания не более 0,01 мм.

Наиболее характерные дефекты при железнении:

- разрыв и заворачивание мягкого покрытия или шелушение твердого; обусловлено плохим обезжириванием, неправильным режимом травления или активирования; присутствием в электролите меди;

- слоистость покрытия; вызывается перерывами тока, резкими колебаниями кислотности или температуры электролита;

- низкая скорость осаждения, малая толщина покрытия; обусловлены высокой кислотностью электролита;

- темные полосы и пятна на покрытии; обусловлены низкой кислотностью электролита;

- блестящий хрупкий осадок; обусловлен высокой концентрацией хлорида железа, наличием в электролите органических соединений;

- бугорчатый осадок; вызывается высокой плотностью тока, загрязнением электролита;

- губчатое легко осыпающееся покрытие; связано с наличием в электролите солей свинца или азотной кислоты.

5.5.1. СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА

Для повышения износостойкости железных покрытий, особенно в условиях преобладания окислительного износа, используют сплав, полученный из следующего электролита:

Состав, г/л:

хлорид железа	200
хлорид никеля	20
соляная кислота	1,0

Режим осаждения:

температура, °С	80
катодная плотность тока, А/дм ²	40

Микротвердость покрытий 4,50 ГПа, содержание никеля около 2,5 %. Содержание никеля понижается с ростом плотности тока и понижением температуры. Покрытие имеет слоистую структуру, но его трещиноватость меньше, чем у покрытий без никеля.

Для осаждения сплава Fe—Cr применяют следующий электролит:

Состав, г/л:	
сульфат хрома	160
сульфат железа	40
аминоуксусная кислота	150
хромовая кислота	0,5
pH	2,3
Режим осаждения:	
температура, °C	25
катодная плотность тока, А/дм ²	10

Для ускорения образования комплекса после растворения соли хрома и гликоля электролит следует прокипятить в течение 30 мин. Выход по току 25 %. Покрытие содержит около 30 % Cr; оно ровное, светлое, блестящее, имеет повышенную коррозионную стойкость и микротвердость около 6,00 ГПа. Для увеличения продолжительности работы между корректировками следует применять аноды из стали 12Х17.

Сплав Fe—Cr—Ni осаждают из электролита:

Состав, г/л:	
хлорид железа	30
хлорид никеля	50
хлорид хрома	170
хлорид аммония	200
pH	2,0
Режим осаждения:	
температура, °C	20—30
катодная плотность тока, А/дм ²	20

Выход по току 40 %. Сплав содержит 15 % Cr; 20 % Ni; остальное — железо.

Для восстановления посадочных отверстий под подшипники качения при помощи вневанного наращивания покрытий из сплава железо—цинк толщиной 100 мкм и более применяют сульфатный холодный электролит:

Состав, г/л:	
сульфат железа	200
сульфат цинка	100
сульфат марганца	150
pH	3
Режим осаждения:	
температура, °C	20—35
катодная плотность тока, А/дм ²	До 40

Циркуляция электролита 2—6 л/мин; анод из стали вращается с частотой 60—100 об/мин; межэлектродный зазор 1,5—2 мм. Электролит в процессе работы постоянно фильтруется.

Покрyтия получаютcя cветло-серого цвета без трещин и питтинга. Выход по току 90—95 %. Cкорocть осажде-ния до 1500 мкм/ч, микротвердocть покрyтия 1,50—2,00 ГПа.

Сплав железо — фосфор осаждают из cледующего электролита:

Cоcтав, г/л:		
хлорид железа	160	
гипофосфит натрия	12	
соляная кислота	До pH = 0,8	
Режим осажде-ния:		
температура, °C	50	
катодная плотность тока, А/дм ²	40	

Покрyтия получаютcя cветлыми, матовыми, с содержанием фосфора около 9 %. Микротвердocть покрyтий после электролиза — около 7,50 ГПа, а после нагрева при 400 °C (в течение 1 ч) 16—18 ГПа.

5.6. ХРОМИРОВАНИЕ

5.6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

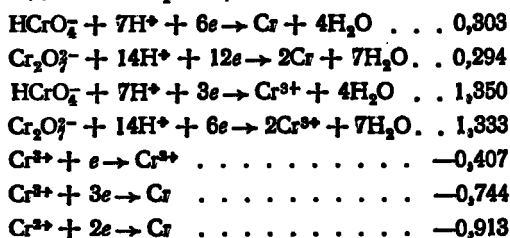
Хром — металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. Атомная масса 52,01, валентность 2, 3 и 6. До хрома ни один элемент периодической системы не выделяется электролизом из водных растворов.

Физические свойства хрома:

Температура плавления, °C	1850—1900
Температура кипения, °C	2469
Скрытая теплота плавления, кДж/моль	13,40—14,65
Плотность при 20 °C	6,9—7,2
Коэффициент линейного расширения (20 °C), град ⁻¹	6,2 · 10 ⁻⁶
Модуль упругости, ГПа	250—260
Удельное электросопротивление (20 °C), мкОм·см	0,15 · 10 ⁻³
Теплопроводность, Дж/(г·°C)	0,67
Удельная теплоемкость (20 °C), Дж/(г·°C)	0,46

Электрохимический эквивалент хрома при расчете на превращение шестивалентных ионов составляет 0,3235 г/(А·ч) или 0,0898 мг/(А·с).

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных процессов для соединений хрома, В:



Хром относится к числу наиболее легко пассивирующихся металлов.

В зависимости от условий электролиза различают три типа хромовых покрытий (рис. 5.1): *матовые* покрытия, обладающие низкими физико-механическими свойствами и не имеющие практического применения; *блестящие* покрытия, отличающиеся высокими значениями твердости и износостойкости; *молочные* осадки, наименее пористые и наиболее пластичные.

По функциональному назначению хромовые покрытия подразделяются на защитно-декоративные, коррозионностойкие, износостойкие и антифрикционные.

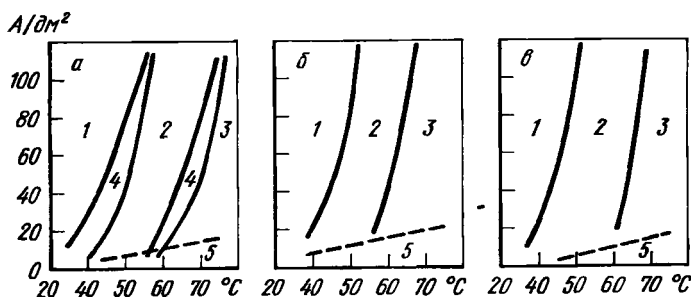


Рис. 5.1. Области (1—5) получения осадков хрома различного типа в электролитах, содержащих хромовый ангидрид:

а — 180 г/л; б — 250 г/л; в — 350 г/л; 1 — серо-матовые осадки; 2 — блестящие осадки; 3 — молочные осадки; 4 — переходная зона; 5 — осадки отсутствуют

Защитно-декоративные покрытия могут быть трех типов:

— *блестящие*, которые наносятся по подслою меди и никеля и имеют толщину 0,25—1,0 мкм;

— *матово-блестящие*, которые применяются для отделки инструмента, оптической аппаратуры и т. д. Эти покрытия часто получают, придавая соответствующую шероховатость поверхности основного металла;

— *черные и цветные*, которые наносятся из электролитов специального состава; черные покрытия применяют при изготовлении оптических приборов, медицинского инструмента и т. д.

Коррозионностойкие покрытия могут быть однослойными и двухслойными. Первый вид покрытий — это покрытия молочные, т. е. беспористые, которые должны иметь толщину не менее 20 мкм.

Двухслойное коррозионностойкое хромовое покрытие применяют в тех случаях, когда необходимо сочетать свойства высокой защитной способности и износостойкости покрытий. Такое покрытие имеет первый слой молочного хрома и второй слой — блестящего, отличающегося высокой твердостью и износостойкостью. Толщина второго слоя составляет 30—50 % от общей толщины покрытия. Износостойкие и антифрикционные покрытия могут быть плотными и пористыми.

Плотные покрытия (или обычные — твердые, износостойкие) используются для повышения износостойкости вновь изготовлен-

ных деталей и для восстановления деталей, бывших в эксплуатации. При выборе режима износостойкого хромирования учитывают, что области получения наиболее твердых и наиболее износостойких покрытий не совпадают (рис. 5.2).

Толщина износостойких покрытий от 3—20 мкм для мерительного и режущего инструмента до 50—60 мкм при нанесении на матрицы, пресс-формы, валы и детали различных машин. При восстановлении изношенных деталей толщина покрытия может достигать 0,2—0,5 мм.

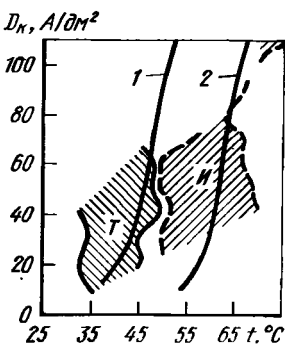


Рис. 5.2. Области получения наиболее твердых (Т) и наиболее износостойких (И) осадков хрома; электролит с 250 г/л CrO_3 ; 2,5 г/л H_2PO_4 :

1, 2 — границы области получения блестящих осадков

0,04—0,07 мм. При восстановлении изношенных гильз цилиндров толщина может составлять 0,1—0,3 мм.

5.6.2. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД ХРОМИРОВАНИЕМ

Анодное активирование проводят при плотности тока 25—40 А/дм^2 в специальной ванне, содержащей электролит хромирования стандартного состава, или в обычной ванне, в которой затем, после переключения полярности штанг, осуществляется процесс хромирования. В первом случае температура активирования должна составлять $50 \pm 3^\circ\text{C}$, во втором случае должна соответствовать той температуре, при которой после активирования будет протекать процесс хромирования. Перед активированием детали выдерживают в электролите без тока для их прогрева. Длительность прогрева зависит от массы отдельной детали и может колебаться от 20—30 с до 1—1,5 мин.

Продолжительность анодного активирования зависит от типа покрываемого материала и в некоторой мере — от толщины наносимого покрытия (табл. 5.18).

После активирования стальных деталей хромирование следует начинать с «толчка тока», т. е. в течение первых 1—2 мин плотность тока должна в 2—3 раза превышать нормальную (рекомендуемую). Затем плотность тока снижают в течение 1—1,5 мин до

РЕЖИМЫ АНОДНОГО АКТИВИРОВАНИЯ

Сталь	Толщина хромового покрытия, мкм	Продолжительность, с
Низкоуглеродистая	0,025	100—120
	0,15	150—200
Высокоуглеродистая	0,025	60—100
	0,15	120—150
Легированная	0,025	40—60
	0,15	60—100
Высоколегированная	0,025	30—40
	0,15	40—60
Хромоникелевые сплавы	0,025	10—15
	0,15	20—40
Коррозионнотстойкая	0,025	5—10
	0,15	10—20

нормальной величины. Толчок тока обявтелен при хромировании высоколегированных и коррозионнотстойких сталей.

При хромировании деталей *из чугуна* анодное активирование проводят или в течение нескольких секунд, или вообще не проводят, а заменяют химическим активированием в 3—5 %-ном растворе плавиковой кислоты. В последнем случае температура 18—25 °С, время активирования 30—60 с.

При осаждении хрома на детали *из меди*, медных сплавов или детали, имеющие медное покрытие, анодное активирование не проводят. Медь и медные сплавы активно растворяются в электролите хромирования. Чтобы исключить подтравливание и обеспечить прочное сцепление хромового покрытия с основным металлом, детали загружают в электролит под током.

Необходимость осаждения *хрома на хром* возникает при получении осадка недостаточной толщины или при продолжении хромирования после вынужденного перерыва процесса (например, при перерыве подачи тока). Прочное сцепление нового слоя хрома с ранее осажденным достигается следующим образом.

Вначале деталь обрабатывают обратным током, т. е. включают «на анод», после чего начинают хромирование при возможно более низкой плотности тока (от нуля), которая затем постепенно увеличивается до нормального значения в течение 3—5 мин.

Механическая обработка перед хромированием наибольшее значение имеет при осаждении толстых износостойких слоев хрома. Если при шлифовании возникают прижоги или шлифовочные трещины, то хромовое покрытие отслаивается в местах прижогов или вообще не осаждается, а при наличии трещин вызывает резкое снижение прочности и даже разрушение детали.

С целью исключения прижогов и шлифовочных трещин стальные детали шлифуют при следующих условиях:

— поперечная подача на двойной ход стола — 0,05—0,015 мм;

- продольная подача на один оборот изделия — 2—10 мм;
- окружная скорость круга — 20—35 м/с;
- окружная скорость изделия — не менее 10 м/мин;
- количество смазочно-охлаждающей жидкости — не менее 15 л/мин.

Для шлифования применяют круги из электрокорунда нормального (Э) или электрокорунда белого (ЭБ) зернистостью 25—16 (по ГОСТ 3647—71), твердостью СМ1—С1, структурой 5—12 и связкой керамической (К) или бакелитовой (Б).

Механическая обработка перед хромированием имеет целью не только получение деталей, отвечающих требуемым геометрическим размерам, но и придание поверхности необходимой шероховатости. Последнее имеет особое значение в связи с тем, что при осаждении слоя хрома толщиной 0,08—0,1 мм шероховатость повышается в 1,5—2 раза. Увеличение исходной шероховатости поверхности при толщине слоя 0,2 мм снижает твердость покрытия на 10 % и повышает его пористость в несколько раз.

Термическая обработка проводится для уменьшения остаточных растягивающих напряжений, возникающих в результате шлифования деталей. Температура термической обработки должна быть равна или несколько ниже (на 10—20 °С) температуры, при которой производится отпуск деталей в процессе термической обработки для получения заданных механических свойств стали.

Отпуск для снятия остаточных напряжений после механической обработки деталей из высокопрочных сталей типа 30ХГСА проводят при 200—230 °С в течение 2,5—3 ч в воздушной или масляной среде.

При применении методов упрочняющей обработки перед хромированием (алмазное выглаживание, накатывание роликами и т. д.) необходимость в проведении отпуска отпадает.

5.6.3. СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ХРОМИРОВАНИЯ

Основной электролит для осаждения хрома содержит два компонента: хромовый ангидрид и серную кислоту. Массовое отношение между этими компонентами должно быть 100 : 1. При таком соотношении достигается наиболее высокий выход по току.

Обычное содержание хромового ангидрида 150—300 г/л, хотя известны электролиты, содержащие 60—80 г/л этого основного компонента. Характеристики электролитов приведены в табл. 5.19.

Электролит для хромирования желательно готовить на дистиллированной воде. Применение водопроводной воды допускается при безусловном отсутствии механических загрязнений, следов органических соединений, хлор-иона и следов азотной кислоты.

В ванне, заполненной на 2/3 объема, при 60—70 °С растворяют хромовый ангидрид. После этого ванну доливают до установленного уровня и перемешивают. Молекулярная масса хромового ангидрида 100,01, удельная масса 2,7. Хромовый ангидрид хо-

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ХРОМИРОВАНИЯ

Электролит	Содержание, г/л		Характеристика
	хромовый ангидрид	серная кислота	
Разбавленный	150—175	1,5—1,75	Выход по току (16—18 %), рассеивающая способность и твердость осадков наиболее высоки. Соотношение $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ меняется быстро. Склонность к образованию шероховатых осадков при осаждении толстых слоев
Стандартный	220—250	2,2—2,5	Выход по току 12—14 %. Рассеивающая способность средняя. Широкий рабочий интервал получения блестящих осадков. Колебания в соотношении $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ небольшие
Концентрированный	275—300	2,75—3,0	Выход по току 8—10 %. Рассеивающая способность наиболее низкая. Электролит устойчив по составу. Осадки получают блестящими в широком рабочем интервале и отличаются наиболее низкой твердостью

рошо растворим в воде и образующаяся при этом смесь полихромовых кислот имеет высокую электрическую проводимость.

После добавления серной кислоты электролит перемешивают и ведут его проработку для накопления некоторого количества соединений трехвалентного хрома (1—2 % от количества CrO_3). Проработку осуществляют при 45—50 °С при соотношении между поверхностями железных катодов и свинцовых анодов 4 : 1—6 : 1. В результате проработки окраска электролита переходит от темно-красной в темно-коричневую.

Выход хрома по току снижается при увеличении концентрации хромового ангидрида и имеет максимальное значение при отношении $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$, равном 100. Он возрастает при увеличении плотности тока и снижении температуры электролиза (рис. 5.3 и 5.4).

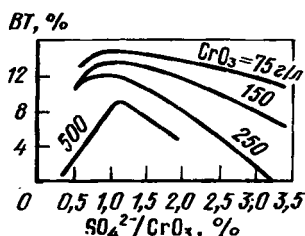


Рис. 5.3. Зависимость катодного выхода хрома по току (ВТ) от содержания в электролите хромового ангидрида и серной кислоты

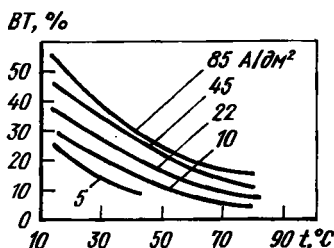


Рис. 5.4. Зависимость выхода хрома по току от плотности тока и температуры

Присутствие в электролите трехвалентного хрома в количестве 2—4 г/л незначительно снижает выход по току. Дальнейшее увеличение концентрации трехвалентного хрома и железа (в сумме до 20 г/л) не влияет на выход по току. Суммарное содержание трехвалентного хрома и железа в электролите более 10—12 г/л вызывает увеличение его удельного сопротивления.

В присутствии трехвалентного хрома металлический хром начинает выделяться при более низкой плотности тока.

Время, требуемое для осаждения покрытий необходимой толщины, можно определить с помощью табл. 5.20 и 5.21.

ТАБЛИЦА 5.20

**ВРЕМЯ, МИН. ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ
ТОЛЩИНОЙ 1 МКМ**

Плотность тока, А/дм ²	Время, мин, при катодном выходе по току, %								
	8	10	12	14	16	18	20	22	24
10	16,50	13,20	11,00	9,44	8,25	7,34	6,60	6,00	5,50
20	8,25	6,60	5,50	4,71	4,12	3,66	3,30	3,00	2,75
25	6,60	5,28	4,40	3,77	3,30	1,94	2,64	2,40	2,20
30	5,50	4,40	3,66	3,14	2,75	2,45	2,20	2,00	1,83
35	4,70	3,78	3,14	2,70	2,35	2,10	1,89	1,73	1,57
40	4,12	3,30	2,74	2,35	2,06	1,83	1,65	1,50	1,37
45	3,66	2,93	2,44	2,10	1,83	1,64	1,47	1,33	1,22
50	3,30	2,64	2,20	1,87	1,65	1,47	1,32	1,20	1,10
55	3,00	2,40	2,00	1,71	1,50	1,34	1,20	1,09	1,00
60	2,75	2,20	1,84	1,57	1,38	1,22	1,10	1,00	0,92
65	2,54	2,03	1,70	1,45	1,27	1,13	1,02	0,93	0,85
70	2,36	1,89	1,58	1,35	1,18	1,05	0,95	0,87	0,79

ТАБЛИЦА 5.21

СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА

Темпе- ратура, °С	Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Скорость осаждения			
			г/ч	г/мин	мкм/ч	мкм/мин
50	16	12,8	0,66232	0,01104	9,59888	0,15998
	24	15,4	1,19529	0,01992	17,32650	0,28878
	38	17,9	2,19977	0,03666	31,88070	0,53135
	48	18,8	2,91836	0,04864	42,29510	0,70492
	62	20,1	4,03021	0,06717	58,40880	0,97348
55	16	10,4	0,53814	0,00897	7,79910	0,12998
	24	14,2	1,10215	0,01837	15,97310	0,26622
	38	17,0	2,08916	0,03482	31,27770	0,52130
	48	17,5	2,71656	0,04528	39,37040	0,65617
	62	19,1	3,82970	0,06383	55,50290	0,92505

Электролит хромирования обладает низкой рассеивающей способностью по сравнению с электролитами для осаждения других металлов. Это объясняется двумя причинами:

- малой зависимостью поляризации от плотности тока;
- увеличением выхода по току при возрастании его плотности.

Рассеивающая способность увеличивается: при увеличении плотности тока, снижении температуры, снижении концентрации хромового ангидрида; увеличении концентрации трехвалентного хрома и железа (в пределах 9 г/л); наиболее высока при отношении $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100$.

Как правило, режим хромирования для получения покрытий на различных деталях выбирают в области тех сочетаний плотности тока и температуры, в которой получают блестящие осадки: катодная плотность тока 20—60 А/дм²; температура 40—60 °С.

Увеличение катодной плотности тока сверх 60 А/дм² при осаждении покрытий толщиной более 40—60 мкм возможно в стандартном электролите при применении нестационарных режимов электролиза. Увеличение температуры необходимо при получении беспористых молочных осадков, для чего процесс ведут при плотности тока 25—35 А/дм² и температуре 65—70 °С.

Отклонения в величине плотности тока не должны превышать $\pm 5\%$, от заданной; отклонения в значениях температуры должны быть не более ± 2 °С.

Наиболее подходящим материалом для изготовления анодов является свинец, на поверхности которого облегчен процесс окисления трехвалентного хрома в шестивалентный. Одновременно на поверхности анода идет разряд ионов гидроксила и выделение кислорода. В процессе электролиза на поверхности анодов образуется темно-коричневая пленка пероксида свинца, которая обеспечивает более однородное состояние поверхности анодов и улучшает их работу.

Однако, помимо этого, на анодах, особенно при длительном их пребывании в электролите без тока, образуется желтый слой хромата свинца, оказывающий значительное сопротивление протеканию тока. Этот слой периодически удаляют крацеванием с предварительной обработкой анодов в растворе, содержащем 100 г/л едкого натра и 100 г/л карбоната натрия. Щелочную обработку, разрыхляющую слой хромата свинца, ведут при 70—80 °С и анодной плотности тока 10—30 А/дм². Вместо щелочной обработки возможно химическое травление в 5 %-ном растворе соляной кислоты.

При длительном перерыве электролиза аноды должны быть извлечены из электролита и помещены в воду.

Наиболее распространены аноды из сплава свинца с 6—8 % Sb или с 6—8 % Sn. Такие аноды более химически стойки и более прочны, чем аноды из чистого свинца. Рекомендуется также

использовать аноды, одновременно содержащие сурьму и олово в количествах, указанных выше, а также аноды, содержащие, помимо сурьмы и олова, еще 2 % Ag.

5.6.4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО ХРОМА

Электролитический хром отличается исключительно мелкокристаллической структурой. Наименьшими размерами обладают кристаллы блестящего хрома: 10^{-6} — 10^{-7} см. Кристаллы матового и молочного хрома имеют размеры в интервале 10^{-3} — 10^{-5} см. Осадки хрома характеризуются слоистостью и образованием на

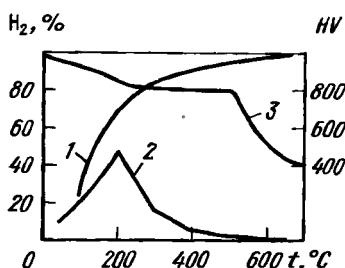


Рис. 5.5. Зависимость выделения водорода из хрома от температуры термообработки:

1 — общее количество выделившегося водорода; 2 — доли водорода, выделившегося при данной температуре; 3 — изменение микротвердости

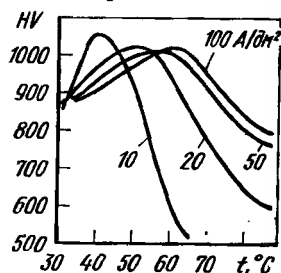


Рис. 5.6. Зависимость микротвердости от температуры электролиза

поверхности характерных наростов — микросфероидов, которые наблюдаются при осаждении достаточно толстых покрытий (более 30—50 мкм).

Массовая доля водорода в электролитически осажденном хроме 0,04—0,05 %, а кислорода до 0,2—0,5 %; кроме того, в нем содержится незначительное количество азота. Примерное содержание водорода в осадках, полученных при различных температурах, массовая доля, %: 32 °C — 0,07; 52 °C — 0,06; 65 °C — 0,03. Водород может быть в различной форме: в составе гидрида (β -Cr), в адсорбированном состоянии, в растворенном состоянии. Кислород попадает в осадок при захвате частиц катодной пленки, содержащих оксид Cr_2O_3 или другие кислородсодержащие соединения.

Включение газов в осадок в значительной мере зависит от температуры электролиза. При повышении температуры в интервале 40—70 °C содержание газов снижается примерно в два раза. Увеличение плотности тока обуславливает некоторое увеличение содержания газов в хроме.

Термическая обработка после хромирования приводит к удалению водорода из хромового покрытия (рис. 5.5), причем основная масса водорода выделяется при температуре, близкой к 200 °C.

В процессе электроосаждения в хромовых покрытиях возни-

кают внутренние напряжения растяжения. Причина их возникновения — структурные превращения, вызывающие сокращение объема осадка при самопроизвольном переходе нестабильной гексагональной структуры в объемноцентрированную кубическую.

Наибольшее влияние на величину внутренних напряжений оказывает температура электролиза. В интервале получения блестящих и молочных осадков внутренние напряжения снижаются. При каждой температуре электролиза минимум внутренних напряжений в осадках обеспечивается при определенной плотности тока: 30 А/дм² при 50 °С, 40 А/дм² при 55 °С.

Твердость хромовых покрытий определяется режимом электролиза (рис. 5.6). При повышении температуры твердость снижается, при увеличении плотности тока максимум твердости наблюдается примерно при 60 А/дм². При температурах 35—45 °С твердость покрытий, осажденных из разбавленного (150 г/л) и из стандартного (250 г/л) электролитов, практически одинакова. При 65—75 °С твердость осадков из разбавленного электролита выше на 10—20 %.

Наиболее износостойкие покрытия, как правило, получают при режимах электролиза, отвечающих границе областей осаждения блестящих и молочных покрытий (рис. 5.2). Однако во многих случаях с увеличением твердости износостойкость осадков растет. Термическая обработка после хромирования оказывает влияние на износостойкость покрытий. Наиболее высокой износостойкостью обладают покрытия, подвергнутые термической обработке в интервале 150—200 °С. При более высокой температуре обработки износостойкость существенно снижается. Осадки, полученные при 70 °С и более высоких температурах, практически не изменяют износостойкости в результате термической обработки.

Хромовые покрытия имеют характерную пористость, возникающую в результате растрескивания под действием внутренних напряжений. Пористость в виде сетки трещин появляется по достижении определенной толщины покрытия.

Основное влияние на пористость хрома оказывают температура электролиза и соотношение между количеством хромовой и серной кислот (табл. 5.22). Количественным критерием пористости является число площадок (образующихся в результате появления на покрытии сетки трещин), приходящееся на 1 мм².

Усталостная прочность сталей в результате хромирования может снижаться на 20—30 %, а иногда и значительно больше. Степень ее снижения зависит от свойств стали, толщины слоя хрома, температуры электролиза и характера нагружения испытываемых образцов.

С увеличением толщины слоя хрома усталостная прочность стали снижается. После хромирования эта характеристика не имеет четко выраженной зависимости от σ_s и для всех сталей с временным сопротивлением > 600 МПа составляет 280—370 МПа.

ТАБЛИЦА 8.22

ПОРИСТОСТЬ ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ
СОДЕРЖАНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ПЛОТНОСТИ
ТОКА И ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА

Отношение $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$	Катодная плотность тока, А/дм^2	Число площадок на 1 мм^2 поверхности							
		при 150 г/л CrO_3 и темпера- туре, $^{\circ}\text{C}$				при 250 г/л CrO_3 и темпера- туре, $^{\circ}\text{C}$			
		40	50	60	65	40	50	60	65
80	30	4400	1800	890	—	1800	890	710	80
	40	4400	1100	280	170	3500	1000	400	30
	50	4400	1800	83	35	1800	710	160	14
	60	—	1600	93	45	2500	1100	130	17
	70	—	1800	58	23	—	—	140	12
100	30	2900	1800	250	112	2000	630	55	8
	40	3200	1400	160	18	2200	900	40	9
	50	3200	1100	63	18	1800	800	28	12
	60	2800	1300	25	14	2000	710	22	12
	70	—	1100	25	12	1800	1000	28	6
120	30	—	1300	320 *	—	2500	790	25	8
	40	3200	790	105 *	22	1800	560	25	5
	50	2000	710	55 *	7	1800	790	12	8
	60	2500	660	74 *	10	1400	710	16	5
	70	—	890	—	7	1600	450	12	5
150	30	—	630	63	8	1600	400	—	Площадки более 1 мм^2
	40	2200	710	23	1	1400	450	12	
	50	2000	830	31	Площадки	1100	280	8	
	60	2000	795	22	более 1 мм^2	1400	450	5	
	70	1700	890	17		1500	445	5	

* Для 55°C .

Основная часть тока при хромировании расходуется на выделение водорода, поэтому происходит наводороживание стальной основы, вредно влияющее на ее физико-механические свойства. Наиболее активно водород внедряется в сталь в начальный период хромирования, когда еще не образовался сплошной слой хрома.

Решающее влияние на наводороживание оказывает температура электролиза. Повышение температуры от 55 до 75°C увеличивает наводороживание при одной и той же продолжительности хромирования в 6—10 раз. Плотность тока практически не влияет на наводороживание при температуре хромирования 55°C , однако при 75°C увеличение плотности тока от 30 до 90 А/дм^2 снижает наводороживание.

При 65°C плотность тока оказывает на наводороживание меньшее влияние, чем при 75°C .

5.6.5. ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ДОБАВКАМИ ФТОРИДА И ДРУГИХ АНИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОР

Фтор-ион и другие фторсодержащие ионы обычно используют в электролитах холодного хромирования, в том числе для осаждения покрытий в колокольных и барабанных установках.

По сравнению с электролитами, содержащими сульфат, фторидные электролиты имеют следующие преимущества: позволяют вести процесс при комнатной температуре, обладают лучшей рассеивающей и кроющей способностью, характеризуются меньшей критической плотностью тока (т. е. позволяют вести осаждение хрома при очень низкой плотности тока — от 0,5 до 2 А/дм²), а также более высоким выходом по току.

Недостатки фторидных электролитов: более высокая агрессивность, формирование на анодах пленки фторида свинца, обладающей высоким электрическим сопротивлением. Поэтому при осаждении хрома из фторидных электролитов применяют только аноды, содержащие сурьму или олово.

Осадки хрома, получаемые из фторидных электролитов, имеют более низкую твердость и более пластичны, чем осадки, получаемые из стандартного электролита. Более низки и внутренние напряжения в хромовых покрытиях.

В табл. 5.23 приведены составы электролитов с добавками фторида или других фторидсодержащих анионов и режимы электролиза.

ТАБЛИЦА 5.23

ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Состав, г/л:									
хромовый ангидрид	250	250	250	250	400	100	250	200	300
плавиковая кислота	0,8—1,6	—	—	—	—	—	—	4	—
фторид калия	—	3,5	—	—	—	—	—	—	—
фторид аммония	—	—	3—8	—	—	—	4	—	6
кремнефтористоводородная кислота	—	—	—	5—10	—	—	—	—	—
кремнефторид натрия	—	—	—	—	6	—	—	—	—
борфтористоводородная кислота	—	—	—	—	—	3	—	—	—
сульфат натрия	—	—	—	—	1	—	—	—	—
серная кислота	—	—	—	—	—	—	2,5	—	—
сульфат хрома	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5
Режим осаждения:									
температура, °С	20—25	20—25	15—25	18—25	18—35	18—22	25—30	23—25	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	2,5—6	3—5	8—12	5—10	6—12	5—10	5—7	50	8—10

К фторидсодержащим электролитам относятся саморегулирующиеся. Принцип их действия — автоматическое поддержание постоянного соотношения между концентрациями хромовой кис-

лоты и постороннего аниона, обеспечиваемое тем, что указанные анионы вводят в электролит в составе ограниченно растворимых солей в количествах, превышающих их растворимость. Поэтому осадок на дне (избыток соли) всегда находится в равновесии с ионами, перешедшими в раствор.

Рекомендуются три типа саморегулирующихся электролитов (табл. 5.24).

ТАБЛИЦА 5.24

САМОРЕГУЛИРУЮЩИЕСЯ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ХРОМИРОВАНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
хромовый ангидрид	250—300	230—250	230—250
сульфат стронция	5,5—6,5	5,5—6,5	—
кремнефторид калия	18—20	—	18—20
фторид кальция	—	8—10	8—10
Режим осаждения:			
температура, °С	55—65	40—50	50—70
катодная плотность тока, А/дм ²	40—100	40—80	30—80
Выход по току, %	17—18	24—25	29—30

Перед эксплуатацией саморегулирующийся электролит необходимо прогревать при рабочей температуре в течение 2—3 ч с одновременным перемешиванием раствора для насыщения электролита посторонними анионами. Саморегулирующиеся электролиты с добавками ДХТИ-10, ДХТИ-11 и ДХТИ-хром-11 (6—8 г/л) рекомендуются для защитно-декоративного и износостойкого хромирования.

5.6.6. СВЕРХСУЛЬФАТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Сверхсульфатный электролит имеет состав, г/л:

Хромовый ангидрид	250—300
Серная кислота	8—10
Хром трехвалентный (в пересчете на Cr ₂ O ₃)	20—22

Рекомендуется для скоростного осаждения толстых блестящих хромовых покрытий (до 1 мм). Для получения в электролите требуемого количества трехвалентного хрома после растворения хромового ангидрида вводят пероксид водорода. При этом для получения концентрации трехвалентного хрома, равной 20 г/л, необходимо ввести 80—90 г/л пероксида водорода (30 %-ного). Во избежание разбрызгивания и разогрева электролита пероксид водорода вводят небольшими порциями на разных участках поверхности электролита.

С той же целью получения необходимой концентрации трехвалентного хрома в электролит можно вводить также некоторые органические соединения, например сахар или глюкозу в количестве 4—5 г/л.

Температура электролиза не должна быть ниже 50—55 °С. Плотность тока — ниже 50—60 А/дм². Выход по току при оптимальных условиях электролиза 22—24 %.

Сверхсульфатный электролит позволяет применять высокие плотности тока (до 300 А/дм²), при получении износостойких покрытий.

Рекомендуемые режимы электролиза:

Температура, °С . . .	50	55	60	65	70	75
Катодная плотность тока, А/дм ²	50—80	50—90	50—200	60—250	60—280	100—300

В табл. 5.25 приведены скорости осаждения хромовых покрытий из сверхсульфатного электролита при различных плотностях тока и температурах.

ТАБЛИЦА 5.25

**СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ
СВЕРХСУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Температура, °С	Скорость осаждения, мкм/ч, при плотности тока, А/дм²													
	50	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
50	36	50	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	32	44	60	79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	36	38	50	66	84	99	116	132	150	—	—	—	—	—
65	—	28	44	60	76	92	102	125	141	157	173	189	—	—
70	—	25	40	55	70	87	100	118	124	150	166	181	196	—
75	—	—	—	49	62	75	89	102	116	129	143	156	169	182

Высокопрочные стали типа 30ХГСА рекомендуется хромировать при 60 °С и катодной плотности тока 180—200 А/дм². Этот режим оказывает наименьшее влияние на прочность стали.

Сверхсульфатный электролит имеет низкую рассеивающую способность. Он рекомендуется только для нанесения покрытий на цилиндрические детали: штоки, валы, цилиндры и т. д. при использовании специальных подвесных приспособлений, обеспечивающих коинцентричное расположение поверхностей детали и анода.

Рекомендуемый состав анодов: 79—86 % Pb; 4—6 % Sb; 10—15 % Sn.

5.6.7. ТЕТРАХРОМАТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Электролит предназначен исключительно для получения защитно-декоративных покрытий. Он обладает высокой рассеивающей способностью. Выход хрома по току — до 30 %. Основное преимуще-

щество электролита — возможность ведения хромирования при комнатной температуре (18—25 °С). Осадки получаются серыми, однако, будучи весьма пластичными (микротвердость 3—5 ГПа), они полируются до зеркального блеска, характерного для обычных хромовых покрытий. Наиболее легко подвергаются полированию покрытия толщиной до 10 мкм.

Хромовые покрытия, полученные из тетрахроматного электролита, практически беспористы. Они рекомендуются взамен трехслойных (медь—никель—хром) защитно-декоративных покрытий. Толщина однослойного блестящего тетрахроматного покрытия должна быть не менее 20 мкм.

Высокая рассеивающая способность тетрахроматного электролита способствует его успешному применению для покрытия прессформ, для изготовления деталей из пластических масс.

Хромовые покрытия из тетрахроматного электролита толщиной 5—10 мкм можно применять для местной защиты поверхности стальных деталей при их газовой цементации или нитроцементации.

Состав тетрахроматного электролита, г/л:

Хромовый ангидрид	350—400
Едкий натр	40—60
Серная кислота	2,5—2,7
Хром трехвалентный (в пересчете на Cr_2O_3)	10—15

В некоторых случаях рекомендуется в электролит добавлять 0,5—10 г/л вольфраматов или солей магния, которые улучшают полируемость покрытий.

Рекомендуемая плотность тока — в интервале 10—80 А/дм². Наиболее легко полируются на обычных войлочных кругах покрытия, осажденные при катодной плотности тока 15—25 А/дм².

Электролит готовят следующим образом. Вначале растворяют хромовый ангидрид. Затем в раствор вводят едкий натр, предварительно растворенный в небольшом количестве воды. При добавлении концентрированного раствора едкого натра электролит сильно разогревается. Поэтому едкий натр необходимо вводить небольшими порциями при интенсивном охлаждении ванны. После полного охлаждения в электролит добавляют рассчитанное количество серной кислоты.

Необходимое количество трехвалентного хрома образуется в электролите при добавлении в него 1—2 г/л сахара или глюкозы. Это возможно также путем введения пероксида водорода.

Для хромирования в тетрахроматном электролите используют ванны, изготовленные из низкоуглеродистых сталей. Не допускается эксплуатация тетрахроматного электролита в ваннах, футерованных свинцом, так как свинец в них корродирует. Для анодов используют свинцово-сурьмяный сплав. Очень важно осуществлять контроль за работой источника тока. Нестабиль-

ность работы выпрямителя служит основной причиной образования некачественных покрытий.

К электролитам тетрахроматного типа относится электролит следующего состава, г/л:

Хромовый ангидрид	400—420
Карбонат кальция	67—75
Сульфат кобальта	15—20

При 18—23 °С хромирование осуществляют при плотности тока 150—400 А/дм². Это позволяет существенно интенсифицировать процесс осаждения износостойких покрытий, так как выход по току составляет 40 ± 2 %. Микротвердость покрытий 9—12,5 ГПа.

5.6.8. ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ДОБАВКАМИ КАТИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

Электролиты, содержащие в своем составе катионы кадмия и цинка, вводимые в раствор путем анодного травления соответствующих металлов, применяют для нанесения износостойких покрытий на детали, работающие в условиях воздействия сред повышенной агрессивности.

Хромкадмиевый электролит:

Состав, г/л:	
хромовый ангидрид	230—260
серная кислота	1,3—1,5
бихромат натрия	7,5—10
кадмий (металлический)	13—17
кремнефторид натрия	5, 7, 5
Режим осаждения:	
температура, °С	55—65
катодная плотность тока, А/дм ²	45—60

Выход по току 20—24 %.

При плотности тока 45—50 А/дм² скорость осаждения 50 мкм/ч. Аноды — сплав свинец—олово. Хромовое покрытие содержит 0,3—0,5 % Cd.

Хромцинковый электролит:

Состав, г/л:	
хромовый ангидрид	140—160
серная кислота	4—5
цинк (металлический)	5,5—6,5
Режим осаждения:	
температура, °С	40—50
катодная плотность тока, А/дм ²	50—70

Выход по току 20—25 %.

Температура электролиза оказывает решающее влияние на выход по току и свойства получаемых покрытий. Плотность тока незначительно влияет на эти показатели процесса. В покрытии содержится 0,1—0,2 % Zn.

В хромкадмиевый и хромцинковый электролиты кадмий и цинк вводят путем анодного травления при анодной плотности тока 5—10 А/дм².

5.6.9. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЧЕРНОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Хромовые покрытия черного цвета обладают высокой защитной способностью и их широко используют для нанесения защитно-декоративных и специальных слоев на различные детали в машиностроении и приборостроении, на медицинский инструмент, панели гелиоприемников и т. д.

Составы некоторых электролитов для черного хромирования приведены в табл. 5.26.

ТАБЛИЦА 5.26

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЧЕРНОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Состав, г/л:								
хромовый ангидрид	250	200	250— 400	250	150— 400	250	250	200—400
уксусная кислота	—	6,5	5	—	—	—	3	—
ванадат аммония	—	20	—	—	—	—	—	—
оксалат железа . .	—	—	—	—	15—75	—	—	—
карбамид	—	—	—	—	—	—	2,5	—
фторид хрома . . .	—	—	—	—	—	—	—	4—10
борная кислота	—	—	—	—	—	15	—	—
нитрат натрия . . .	3—5	—	—	—	—	5	—	—
гексафторалюми- нат натрия	0,2	—	—	—	0,1— 0,4	—	—	—
плавиковая кисло- та	—	—	—	—	—	—	—	0,2—1
кремнефтористово- дородная кислота	—	—	—	1,25	—	—	—	—
хромин	2—3	—	—	—	1,5— 3	—	—	—
Режим осаждения:								
катодная плотность тока, А/дм ²	15—30	50— 100	50— 100	10—60	10—50	30—50	20—30	50—120
температура, °С	18—25	10—30	10—30	18—25	18—25	15—25	60—70	18—40

Одним из наиболее эффективных электролитов для черного хромирования является разработанный в нашей стране электролит «Метахром», содержащий 450 г/л хромового ангидрида и две специальные добавки: «А» — 3 г/л и «Б» — 30 г/л. При приготовлении электролита добавку «А» предварительно растворяют при 60—70 °С в небольшом количестве воды. Электролит содержит также 5 г/л препарата «хромин».

«Метахром» обладает наиболее высокой технологичностью и стабильностью по сравнению с другими известными электролитами. Оптимальная температура электролиза 20—30 °С, катодная плотность тока 15 А/дм².

Возможен перегрев электролита до 50—60 °С. Плотность тока может варьироваться в интервале 5—100 А/дм².

5.6.10. ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ДОБАВКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Добавки органических соединений, рекомендуемые для электролитов хромирования, приведены в табл. 5.27. Условные обозначения: СТ — стандартный электролит на основе хромовой кислоты; СР — саморегулирующийся электролит; ВТ — выход по току; РС — рассеивающая способность; БЛ — блеск; «ТВ» — твердость покрытий. Знак «+» показывает, что добавка положительно влияет на соответствующий показатель.

ТАБЛИЦА 5.27

ОРГАНИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Тип электро- лита	Добавки		Влияние на			
	наименование	содер- жание, г/л	ВТ	РС	ВЛ	ТВ
СР	Смесь сульфатов спиртов и алифатических оксикислот	5	+	+		
СР	Натриевая соль пиридинсульфо- новой кислоты	50		+		+
СТ	Метиленовый голубой	1—5	+		+	+
СТ	Галлоновая кислота	0,5—3	+		+	
СТ	Сульфаниламид, сульфотиа- зол	7—10			+	
СТ	Янтарная кислота	25—100	+			
СТ	Дихлормалоновая кислота или ее соли	4—50	+	+		
СР, СТ	Хлорамин Б	4—5	+	+		+
СТ	НФ-ВгИСИ	1—4	+	+		+

5.6.11. ПРОТОЧНОЕ И СТРУЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Хромирование этих видов является средством не только интенсификации процесса, но и улучшения свойств покрытий. При проточном хромировании рекомендуется применять электролит с повышенной концентрацией серной кислоты, г/л:

Хромовый ангидрид 200—300
Серная кислота 3,5—7

Процесс используется для нанесения покрытий на внутренние и внешние поверхности деталей (цилиндров, втулок, валов, цапф и т. д.). Расстояние между покрываемой поверхностью и поверх-

ностью анода может составлять от 3—5 до 10—15 мм. В табл. 5.28 приведены данные, характеризующие зависимость скорости нанесения покрытий от условий электролиза.

ТАБЛИЦА 5.28

СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА В ПРОТОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Скорость протока электролита, см/с	Плотность тока, А/дм ²	Температура, °С	Скорость осаждения хрома, мкм/ч
8—15	55	50	48—52
	75	60	68—74
	100	65	87—93
100—120	85	60	78—86
	110	65	97—107
	150	65	120—140

При высокой концентрации хромового ангидрида (280—300 г/л) плотность тока может быть увеличена до 300—400 А/дм², что позволяет достигнуть скорости осаждения 250—300 мкм/ч.

5.6.12. МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ

В целях сочетания в одном покрытии осадков хрома, получаемых при различных условиях электролиза, применяют многослойные (двухслойные) покрытия.

Износостойкое и коррозионностойкое покрытие получают путем осаждения молочного беспористого осадка хрома толщиной 20—30 мкм, поверх которого наносят блестящее износостойкое покрытие толщиной 30—50 мкм. Первый слой осаждают при температуре 70 °С и катодной плотности тока 25—30 А/дм², второй — при 50—55 °С и 45—55 А/дм². Такое двухслойное покрытие можно успешно применять для защиты от износа деталей, работающих в агрессивной среде.

Защитно-декоративное покрытие применяют, в частности, для мерительного инструмента. Оно должно быть матово-блестящим и не «захватываться» руками при многократном его использовании. Рекомендуются наносить двухслойное покрытие, первый слой которого осаждают из тетрахроматного электролита. Этот слой получается матово-шероховатым и беспористым; поверх указанного слоя осаждают из стандартного электролита тонкое покрытие (5—10 мкм) молочного-блестящего хрома. Первый слой осаждают в течение 25—30 мин при плотности тока 25—30 А/дм², второй слой — при плотности тока 15—20 А/дм² и температуре 48—52 °С.

Легкоприрабатывающееся покрытие, предотвращающее появление рисок и задиrow в эксплуатации, получают путем нанесения на обычное износостойкое покрытие тонкого (от 0,5 до 5 мкм) покрытия из тетрахроматного электролита. Внешнее, более мягкое, покрытие обеспечивает приработку в первый период эксплуата-

ТАБЛИЦА 8.30

**ИНТЕНСИВНОСТЬ АНОДНОГО ТРАВЛЕНИЯ ОСАДКОВ ХРОМА
РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ 50 И 60 °С**

Толщина покрытия, мм	Интенсивность анодного трав- ления, А. мин/дм²	Уменьшение толщины слоя хрома, мкм, при		Средняя ширина каналов, мкм, при	
		температуре, °C			
		50	60	50	60
0,1 0,1—0,15 0,15	320 400 480	10—12	15—16	11—13	17—18

Механический метод получения пористых хромовых покрытий заключается в том, что перед хромированием на поверхности изделия создают специальный маслосодержащий рельеф в виде канавок или лунок (углублений). Указанный рельеф наносят специальным режущим или колющим инструментом.

Механическую пористость создают с помощью накатки, получая при этом углубления пирамидальной формы. Эти углубления располагаются в шахматном порядке на расстоянии 2 мм одно от другого. Размер углублений по основанию пирамиды 0,3××0,3 мм. Диагональ квадрата располагается вдоль оси цилиндра. При нанесении слоя хрома толщиной 0,07—0,08 мм глубина лунки должна составлять 0,15—0,25 мм.

Углубления на зеркале цилиндра наносят на расстоянии 10 мм от торца, обращенного к камере сгорания, и дальше, не доходя 50 мм до края, у нижней части (юбки цилиндра). При нанесении углублений на поршневые кольца размер лунок следующий: глубина 0,05—0,07 мм, основание 0,15×0,15 или 0,2×0,2 мм, шаг накатки 1,5 мм.

После накатки выполняют хонингование поверхности, чтобы придать ей необходимую гладкость. Хромирование ведут в обычном электролите (например, стандартном) при режиме получения износостойкого покрытия.

Для повышения прирабатываемости пористохромированных поршневых колец в некоторых случаях рекомендуется наносить на их поверхность покрытие из мягких металлов. Так, для этой цели на хром наносят слой олова (5—10 мкм) или свинца (10—20 мкм). Большая толщина свинцового покрытия обусловлена тем, что кроющая способность при свинцевании ниже, чем при щелочном оловянировании. Для указанной цели рекомендовано также наносить тонкий слой электролитического железа (5—7 мкм) с последующим его оксидированием в щелочном растворе.

8.6.14. РАЗМЕРНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

При нанесении толстых износостойких покрытий на новые детали и на ранее эксплуатировавшиеся (восстановление) применяют специальные подвесные приспособления и аноды. Это необходимо

для обеспечения равномерности осаждения покрытия, так как электролиты для хромирования обладают низкой рассеивающей способностью.

Процесс получения равномерных по толщине хромовых покрытий, частично или полностью исключаящий окончательную механическую обработку деталей, называют **размерное хромирование**.

Во многих случаях, например при хромировании штампов, для размерного хромирования применяют профилированные аноды, воспроизводящие рельеф покрываемой поверхности. При завеске деталей в ванну следует учитывать, что при электролизе выделяется много газов, которые не должны скапливаться внутри детали или внутри подвески.

При хромировании внешней поверхности цилиндрических деталей, если не применяются специальные подвесные приспособления с кольцевыми индивидуальными анодами, рекомендуется использовать круглые аноды диаметром 40—80 мм. Аноды располагают таким образом, чтобы вокруг каждой детали было не менее четырех. Оптимальное межэлектродное расстояние 100—150 мм. При уменьшении этого расстояния до 50 мм резко снижается равномерность осаждения хрома. То же наблюдается при увеличении межэлектродного расстояния сверх 200—250 мм.

При вертикальном завешивании деталей в ванну нижние их края должны отстоять от дна более чем на 200 мм. Расстояние от поверхности электролита 100—150 мм.

Для улучшения равномерности осаждения хрома можно вести хромирование деталей в горизонтальном положении. При этом обязательно непрерывное вращение деталей. Периодическое вращение осуществляют с помощью специального приспособления, позволяющего поворачивать детали с помощью ворота, находящегося на одной оси с деталью. Поворот деталей на угол 90° осуществляют перемещением рукояток-спиц, выходящих над уровнем электролита, и делают это до тех пор, пока очередная спица не выходит из электролита. Периодичность вращения зависит от толщины наращиваемого слоя:

Толщина слоя хрома, мм	<0,1	0,1—0,2	>0,2
Продолжительность поворота детали на 90°, мин	15—20	20—30	30—45

При горизонтальном положении деталей в электролите хромирование ведут с плоскими анодами, отстоящими от поверхности деталей на 100—150 мм.

При хромировании внутренней поверхности цилиндрических деталей обязательно применение подвесного приспособления, обеспечивающего строго концентричное взаимное расположение хромируемой и анодной поверхностей. Оптимальное межэлектродное расстояние при хромировании на указанном приспособлении составляет 15—20 мм.

Особенности хромирования внутренней поверхности:

— меньшая поверхность анода по сравнению с хромируемой поверхностью, что приводит к накоплению трехвалентного хрома и требует периодической проработки электролита;

— повышенное и неравномерное по высоте сопротивление электролита в связи с газовыделением в ограниченном внутреннем пространстве хромируемой цилиндрической детали.

Вторая из указанных особенностей процесса обуславливает применение конических анодов для обеспечения равномерности осаждения. Конусность анодов определяется по уравнению $(d_1 - d_2)/l = k$, где d_1 и d_2 — соответственно верхний и нижний диаметры анода; l — высота хромируемого цилиндра. В случае сквозного цилиндра коэффициент k принимают равным 1/30. При хромировании цилиндра, имеющего дно (глухой цилиндр), указанный коэффициент равен 1/50.

Равномерность нанесения хромовых покрытий улучшается при экранировании краев деталей, так как на этих участках вследствие концентрации силового поля и соответствующего увеличения плотности тока по сравнению со средней осаждается более толстый слой хрома.

Экраны обычно выполняют из стали в виде цилиндров (внешнее хромирование) или колец (внутреннее хромирование). Устанавливают экраны либо вплотную к детали, либо на некотором расстоянии от нее. Как правило, диаметр экранов должен быть равен диаметру детали. Экраны, устанавливаемые на расстоянии от детали, могут иметь диаметр больше (внешнее хромирование) или меньше (внутреннее хромирование) диаметра покрываемой детали; их можно выполнять в виде колец из проволоки.

Зависимость высоты экрана от толщины необходимого покрытия (экран с диаметром $d_э$, равным диаметру детали d_d , расположен вплотную к детали):

Толщина слоя хрома, мм	<0,1	0,1—0,2	>0,2
Высота экрана, мм . .	10	20	30

Зависимость толщины заданного покрытия от расстояния между экраном и деталью:

Толщина слоя хрома, мм . .	<0,05	0,05—0,1
Расстояние между экраном и деталью:		
$d_э = d_d$	3—4	2—3
$d_э > d_d$	7—8	5—7

Для обеспечения необходимой эффективности применения экранов осаждающийся на их поверхности слой хрома следует периодически удалять. В противном случае вследствие роста на краях экрана дендритов ухудшается распределение тока и металла на поверхности деталей.

Вместо металлических экранов можно применять экраны из непроводящих материалов — плексигласа, винипласта и т. д. Они позволяют получать более равномерные покрытия.

5.6.15. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХРОМИРОВАНИЯ

Изоляция мест, не подлежащих покрытию, производится в целях экономии электроэнергии и материалов. Изоляция необходима и потому, что на участках поверхности, где плотность тока низкая, недостаточная для выделения хрома, происходит большее наводороживание, чем на участках, где идет хромирование.

Предотвращение чрезмерного уноса электролита с пузырьками выделяющихся газов. Для этого используют препарат «хромин», введение которого в количестве 2—3 г/л снижает поверхностное натяжение электролита. Этот препарат выпускают в виде специальных таблеток, хорошо растворимых в электролите. Однако этот препарат рекомендуется использовать только при защитно-декоративном хромировании, так как присутствие в электролите «хрома» оказывает неблагоприятное влияние на свойства толстых покрытий (повышение внутренних напряжений, снижение износостойкости и т. д.).

Эффективный метод снижения уноса электролита — применение специальных поплавков, экранирующих его поверхность. Для изготовления поплавков, которые могут быть в виде шариков или цилиндров, используют полиэтилен, полистирол, пенопласт и другие полимерные материалы. Пузырьки газов, проходя между поплавками, задерживаются на их поверхности, частично лопаются, что уменьшает унос электролита, обволакивающего пузырьки.

Унос электролита при применении поплавков уменьшается в 1,5—2 раза. Кроме того, поплавки служат препятствием для чрезмерного испарения, снижая его в 2,5—3 раза. Присутствие поплавков на поверхности электролита ускоряет его нагрев и стабилизирует температурный режим хромирования.

Поддержание постоянного уровня электролита. С этой целью осуществляют периодическое добавление раствора из ванны «улавливания электролита». Это ванна с теплым раствором непроточной воды, в которую детали следует погружать для первичной промывки сразу же после их извлечения из ванны хромирования. Доведение уровня электролита до нормы производят до начала или после окончания рабочей смены.

Электролит для хромирования не реже одного раза в месяц следует декантировать, т. е. сливать во вспомогательную емкость для удаления осадка, накапливающегося на дне ванны, и ее очистки. С этой целью проводят также периодическую фильтрацию раствора с применением кислотостойких фильтрующих материалов. По окончании рабочей смены рекомендуется с помощью магнита или специальных приспособлений извлечь из ванны случайно упавшие детали, подвески или другие металлические предметы во избежание нежелательного накопления в растворе ионов растворившихся металлов.

5.6.16. ТЕРМИЧЕСКАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ХРОМИРОВАННЫХ ДЕТАЛЕЙ

Термическую обработку после нанесения защитно-декоративных покрытий, как правило, не производят. После нанесения износостойких покрытий с целью обезводороживания проводят нагрев в воздухе или масле при 200—250 °С в течение 2—2,5 ч. Однако такая термическая обработка рекомендуется лишь для тех деталей, которые в процессе эксплуатации не могут подвергнуться усталостному разрушению.

Отпуск хромированных деталей при 200 °С в течение 2 ч после шлифования приводит к еще большему (на 30 %) снижению усталостной прочности стали, чем это наблюдается после хромирования без термической обработки. Повышение усталостной прочности хромированных деталей может быть достигнуто двумя путями:

- проведением отпуска при 450—500 °С;
- проведением трехкратного отпуска при 200 °С: до хромирования, после хромирования и после окончательной механической обработки.

Возможность использования высокотемпературного отпуска ограничена изменением физико-механических свойств стали и покрытия. Второй путь более целесообразен для большинства деталей, испытывающих в процессе эксплуатации циклические знакопеременные нагрузки.

После хромирования припуск на шлифование и хонингование не должен превышать 15—30 % от толщины наносимого слоя. При толщине слоя от 0,05 до 0,1 мм припуск не должен быть больше 15—20 %, а при толщине более 0,1 мм — 25—30 %.

Шлифование снижает микротвердость хромовых покрытий на 4—5 %, увеличивает пористость (количество плато на 1 мм²) в 1,5—14 раз. Степень снижения микротвердости и увеличения пористости возрастает с увеличением снимаемого припуска. При снятии припуска от 0,01 до 0,15 мм микротвердость уменьшается от 5 до 25 %, а пористость увеличивается от 2 до 60 раз.

В табл. 5.31 и 5.32 приведены рекомендуемые режимы шлифования хромовых покрытий абразивными и алмазными кругами для получения различной шероховатости.

Хонингование хромированных деталей осуществляется абразивными или алмазными брусками. Наибольший эффект дает применение керосина в качестве смазочно-охлаждающей жидкости при его подаче со скоростью не менее 4 л/мин.

Притирка хромированных деталей осуществляется обычными абразивными пастами. При этом введение в пасты 6—10 %-ной соляной кислоты ускоряет притирку и повышает качество поверхности. После притирки пастой, содержащей соляную кислоту, требуется тщательная промывка деталей.

ТАБЛИЦА 8.31

РЕЖИМЫ НАРУЖНОГО ШЛИФОВАНИЯ КРУГАМИ ИЗ
ЭЛЕКТРОКОРУНДА НА КЕРАМИЧЕСКОЙ СВЯЗКЕ *

R_a , мкм	Поперечная подача, мм/дв. ход	Продольная подача, мм/об	Окружная скорость де- тали, м/мин	Число за- чистных ходов
0,08—0,16	0,005—0,010	3—6	15—30	5—30
0,16—0,32	0,010—0,015	6—10	15—30	1—5
0,32—0,63	0,010—0,020	10—15	30—60	—
0,63—1,25	0,030—0,040	20—30	30—60	—

* Зернистость 25—16 и твердость СМ1-С1; скорость 30—35 м/с.

ТАБЛИЦА 8.32

РЕЖИМЫ НАРУЖНОГО ШЛИФОВАНИЯ АЛМАЗНЫМИ КРУГАМИ
АСО 80/63В1-100

R_a , мкм	Поперечная подача, мм/дв. ход	Продольная подача, мм/об	Окружная скорость детали, м/мин	Окружная скорость круга, м/с	Число зачистных ходов
0,04—0,08	0,0025—0,01	2—3	10—20	23—28	3—5
0,08—0,16	0,0050—0,01	2—4	10—20	30—40	1—2
0,16—0,32	0,0050—0,01	3—5	10—50	40—50	1
0,32—1,25	0,0050—0,01	3—5	10—50	50—60	1

При шлифовании хромированных деталей, особенно из высокопрочных сталей, возникает опасность образования под слоем хрома шлифовочных трещин. В целях исключения их появления следует применять следующие условия шлифования:

Шлифовальный круг:

материал зерна	Нормальный электрокорунд 13А, 14А, 15А; белый элек- тродкорунд 22А, 23А, 24А, 25А
зернистость	25—50
твердость	СМ1-С1
структура	5—12
связка	Керамическая (К), бакели- товая (Б)

Режимы резания:

подача поперечная, мм/дв. ход стола	0,005—0,015
» продольная, мм/об	2—10
окружная скорость круга, м/с . . .	20—35
то же, детали, м/с, не менее . . .	0,2
расход СОЖ, л/с, не менее . . .	0,4

5.6.17. УДАЛЕНИЕ НЕДОБРОКАЧЕСТВЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Недоброкачественные покрытия удаляют химическим или электрохимическим способом.

При химическом способе покрытия растворяют в 5—20 %-ном растворе соляной кислоты при 20—70 °С. Чаще всего этот метод применяют для удаления покрытий с меди, латуни, никеля. При удалении хрома со стали в соляную кислоту необходимо вводить ингибиторы, так как возможно растравление и наводороживание. Скорость растворения хрома в растворе соляной кислоты в зависимости от ее концентрации и температуры колеблется в пределах 100—200 мкм/ч.

После удаления хрома со стальных деталей необходимо проводить обезводороживание в течение 2—2,5 ч при 200—250 °С.

Электрохимический способ более безопасен по сравнению с химическим. Он особенно эффективен при снятии толстых хромовых покрытий со стальных деталей. Раствор для снятия покрытий содержит 100—150 г/л едкого натра или едкого кали. Обработку ведут на аноде, используя в качестве катодов стальные пластины. Температура 20—35 °С, анодная плотность тока 5—20 А/дм². Опасно присутствие в растворе хлоридов, способных вызвать растравливание и потемнение стали.

При удалении хрома с никеля концентрация щелочи должна составлять 40—50 г/л, а температура 18—20 °С.

Для удаления покрытий с цинкового литья рекомендуется раствор из 30 г/л сульфида натрия и 20 г/л едкого натра. Температура 20—25 °С, анодная плотность тока 2—3 А/дм².

Снятие хрома со стальных деталей может быть осуществлено анодным травлением при 15—20 А/дм² в отработанном электролите хромирования.

5.6.18. ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ

Контроль концентрации хромового ангидрида. При 18 ± 2 °С концентрацию CrO_3 определяют по плотности электролита:

Концентрация, г/л	100	160	200	250	300	350
Плотность, г/см ³	1,07	1,11	1,14	1,18	1,21	1,23

При других температурах концентрацию хромового ангидрида определяют с помощью номограммы (рис. 5.8).

Контроль концентрации сульфатов

Метод центрифугирования. Центрифугированию подвергают осадок сульфата бария, образующегося при проведении анализа, в соответствии с методикой весового определения содержания ионов SO_4^{2-} . Осаждают сульфаты в специальной пробирке, предварительно тарированной по растворам с известным содержанием ионов SO_4^{2-} . После центрифугирования до постоян-

ного объема осадка в капилляре пробирки содержание сульфатов определяют по числу делений шкалы, имеющейся на капилляре.

Электрохимический метод. Метод состоит в регистрации времени τ_s с момента включения поляризующего тока до резкого скачка величины катодного потенциала (на 200—300 мВ), что видно по осциллограмме «потенциал — время». Определение ведут в лабораторном электролизере емкостью 50—100 мл, используя в качестве катода предварительно хромированный торец медной проволоки сечением 1 мм², а в качестве

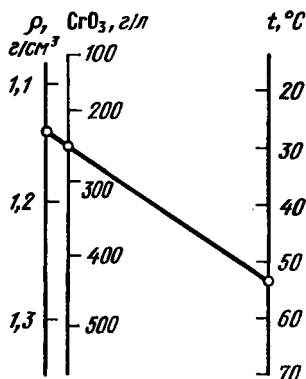


Рис. 5.8. Номограмма для определения концентрации CrO_3

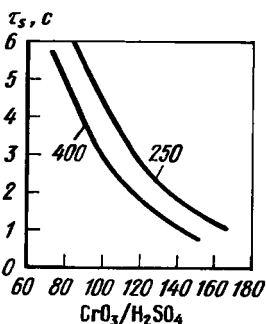


Рис. 5.9. График для определения соотношения $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ электрохимическим методом. Цифры у кривых — концентрация CrO_3

анода — хромированную латунную пластину, площадь поверхности которой 10—12 см². Ток, протекающий через электролизер, стабилизируется последовательным включением сопротивления 10—20 кОм. Катодная плотность тока должна быть 8—10 А/дм².

Отношение $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ определяется по графику рис. 5.9, связывающему это отношение с τ_s .

5.6.19. НЕПОЛАДКИ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ И ИХ ПРИЧИНЫ

Неполадки, возникающие при хромировании, причины их возникновения и способы устранения:

Неполадки, дефекты покрытия	Причины возникновения и способы устранения
Отслаивание покрытия	1. Неудовлетворительная механическая обработка, в частности образование прижогов при шлифовании 2. Неудовлетворительное обезжиривание или активирование 3. Загрузка холодных деталей под током 4. Высокие внутренние напряжения в покрытии, вызванные попаданием загрязнений в электролит 5. Перерыв тока в процессе хромирования

Неполадки, дефекты покрытия	Причины возникновения и способы устранения
Частичное покрытие поверхности деталей	1. В начале хромирования не было «толчка тока» 2. Неудовлетворительное обезжиривание или активирование 3. Низкая плотность тока на отдельных участках поверхности из-за неправильной установки экранов, неудачного расположения анодов или взаимного экранирования соседних деталей 4. Образование газовых мешков из-за неправильной завески детали или неудачной конструкции подвешного приспособления
Наросты, пригар на выступающих участках и краях	1. Близкое расположение анодов к детали 2. Отсутствие экранирования или неправильное экранирование 3. Чрезмерно высокая плотность тока для данной температуры
Чрезмерное напряжение на штангах ванны	1. Образование плотной пленки на поверхности анодов 2. Чрезмерно высокое содержание в электролите трехвалентного хрома и железа 3. Плохой контакт со штангой подвески или анода
Серое покрытие, имеющее на своей поверхности мелкие черные точки Низкая крошащая способность электролита, осадки серые Серое покрытие на нижней части детали	1. Недостаток серной кислоты в электролите 2. Ошибка (завышение результата) при анализе серной кислоты 1. Высокая концентрация серной кислоты в электролите 2. Загрязнение электролита азотной кислотой 1. Малое расстояние между нижней частью детали и дном ванны 2. Длина анодов значительно меньше длины детали
Отсутствие покрытия вокруг отверстий Темные осадки, прекращение осаждения хрома, растворение свинцовой футеровки Быстрое накопление трехвалентного хрома в электролите	Не произведена заделка отверстий специально изготовленными пробками или свинцом Присутствие азотной кислоты в электролите
Чрезмерное дендритообразование на поверхности толстых хромовых покрытий	Чрезмерно высокая анодная плотность тока по сравнению с катодной 1. Низкая температура электролиза при данной плотности тока 2. Отсутствие трехвалентного хрома в электролите при содержании серной кислоты на предельно высоком уровне
Появление рисок и надиров на пористом хромовом покрытии в процессе эксплуатации Неудовлетворительный осадок хрома на верхней части детали	1. Не соблюден температурный режим хромирования 2. Для выявления пор применена недостаточная интенсивность анодного травления Малое расстояние верхнего края детали от уровня электролита

Неполадки, дефекты покрытий	Причины возникновения и способы устранения
Низкая скорость осаждения хрома по сравнению с расчетной	1. Ошибка при расчете поверхности детали 2. Плохой контакт подвески со штангой или детали с подвеской 3. Чрезмерно массивные экраны 4. Слишком высокое содержание хромового ангидрида 5. Наличие в электролите следов соляной или азотной кислоты 6. Чрезмерно высокая температура при данной плотности тока

5.6.20. МИКРОЛЕГИРОВАННЫЕ ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Сплав хром—ванадий получают из следующего электролита:

Состав, г/л:	
хромовый ангидрид	230—250
ванадиевая кислота	28—30
серная кислота	3,3—3,5
Режим осаждения:	
температура, °C	50—70
катодная плотность тока, А/дм ²	50—100

Сплав, содержащий 0,04 % V, осаждается с выходом по току 23—24 %. Присутствие в электролите ванадиевой кислоты обеспечивает стабильность процесса при колебании концентрации серной кислоты в интервале от 2 до 8 г/л. Осадки отличаются мелкозернистой структурой, практически беспористые и обладают пластичностью и высокой износостойкостью.

Сплав хром—молибден можно получить из электролитов, состав которых приведен в табл. 5.33. Первые два электролита

ТАБЛИЦА 5.33

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА, ЛЕГИРОВАННОГО
МОЛИБДЕНОМ

Номер	Электролит		Температура, °C	Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Содержание молибдена, %
	компоненты	концентрация, г/л				
1	Хромовый ангидрид Серная кислота Молибденовая кислота	230—250 2,3—2,5 25—30	40—60	30—60	22—24	0,5
2	Хромовый ангидрид Серная кислота Молибдат аммония	230—250 2,3—2,5 90—110	40—60	30—60	15—17	0,8—1,0
3	Хромовый ангидрид Фторид натрия Молибдат натрия	280—300 11—12 80—100	18—25	5—7	12—13	1,4

предназначены для получения износостойких покрытий, которые наиболее эффективно используются при работе в средах, отличающихся повышенной агрессивностью. Содержание молибдена в покрытиях возрастает при увеличении температуры электролиза и практически не зависит от изменения плотности тока.

Третий электролит предназначается исключительно для получения защитно-декоративных покрытий системы медь—никель—хром. Хромовые покрытия, легированные молибденом, обладают более высокой способностью к пассивации и при переходе микроколичеств молибдена в коррозионную среду соединения молибдена выполняют ингибирующую роль по отношению к трехслойному защитному покрытию и основному металлу.

Сплав хром—молибден—ванадий отличается высокой износостойкостью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Покрытия из этого сплава, содержащего 0,8 % Мо и 0,02 % V, при температуре 50—70 °С и плотности тока 50—100 А/дм² получают из электролита, имеющего следующий состав, г/л:

Хромовый ангидрид . . .	230—250
Серная кислота	3—3,5
Молибденовая кислота . .	30
Ванадиевая кислота . . .	30

5.7. СВИНЦЕВАНИЕ

5.7.1. ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА

Свинец — металл темно-серого цвета. Атомная масса 207,2, валентность 2 и 4. Плотность свинца 11,34, температура плавления 327 °С.

Свинец обладает высокой пластичностью и низкой твердостью (твердость свинцовых покрытий колеблется от 60 до 90 МПа). Удельное электросопротивление свинца $0,21 \cdot 10^{-8}$ мкОм·м.

Свинец — химически стойкий металл. Он стоек во влажной атмосфере, в растворах серной кислоты, а также в слабой соляной кислоте. В азотной кислоте и щелочах свинец разрушается.

Стандартный потенциал свинца по отношению к его двухвалентным ионам равен $-0,13$ В, к четырехвалентным ионам $+0,80$ В; по отношению к железу свинец является катодом и поэтому в условиях атмосферы не может служить надежным защитным покрытием. Только осадки свинца значительной толщины могут защищать изделия из черных и цветных металлов от воздействия кислот и газов, а также от воздействия рентгеновских лучей.

Особенностью свинца являются также его высокие антифрикционные характеристики. Коэффициент «сухого» трения свинца по стали равен 0,05—0,06.

Покрытия свинцом нашли применение в промышленности: — для защиты изделий от коррозии в серной кислоте, сернистых и сернокислых средах и загрязненной атмосфере;

- для защиты от действия рентгеновских лучей;
- в качестве твердой смазки в узлах трения;
- для защиты от коррозии кабелей.

Толщина слоя электролитического свинца определяется назначением покрытия и может колебаться от 3 до 2000 мкм. Факторами, ограничивающими применение свинца, являются его сравнительно низкая температура плавления, растворимость в маслах, во многих органических кислотах, токсичность его солей, а также дефицитность из-за значительного применения.

Заменой свинцовым покрытиям служат:

1. В случае защиты от коррозии — неметаллические (керамика, пластмассы) и металлические материалы (кислотостойкие стали и сплавы).

2. В качестве антифрикционных материалов — неметаллические материалы (графит, дисульфид молибдена), металлы и сплавы, не содержащие свинца (серебро и его сплавы, сплавы никеля и т. д.), композиционные покрытия с включениями неметаллических антифрикционных частиц на основе меди, никеля, железа, серебра и других матриц.

Свинцевание изделий осуществляют в основном в кислых электролитах: фторборатных, кремнефторидных и фенолсульфоновых. В табл. 5.34 приведены их составы и режимы осаждения.

Приготовление электролитов. Фторборатный электролит свинцевания готовят, растворяя оксид свинца или свежесажженный карбонат свинца в борфтористоводородной кислоте. Столярный клей, предварительно замоченный в воде для набухания, вводят в последнюю очередь.

Кремнефторидный электролит свинцевания готовят, растворяя оксид свинца или свежесажженный карбонат свинца в кремнефтористоводородной кислоте. Полученный кремнефторид свинца, а затем борную и кремнефтористоводородную кислоты вводят в ванну.

Фенолсульфоновый электролит готовят смешением солей свинца с парафенолсульфоновой кислотой, после чего добавляют столярный клей.

Сульфаматный электролит готовят растворением соли свинца в сульфаминовой кислоте и доведением рН электролита серной кислотой или аммиаком до 1,5. В ванну также часто вводят столярный клей.

Осаждение свинца из плюмбитных электролитов еще не нашло промышленного применения, хотя составы таких электролитов разработаны достаточно давно. Эти электролиты содержат свинец, едкий натр, сегнетову соль или глицерин и добавки (канифоль, станнат олова).

Некачественные свинцовые покрытия удаляют в следующих электролитах, состав которых приведен в табл. 5.35.

ТАБЛИЦА 4.34

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СВИНЦЕВАНИЯ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ СВИНЦА

Состав	Фторбо- ратный	Кремне- фторидный	Фенол- сульфо- новый	Сульфамат- ный
Состав, г/л:				
свинец фенолсульфоновый	—	—	140—200	—
свинца сульфат	—	—	—	135—190
свинца фторборат	125—300	—	—	—
свинца кремнефторид	—	80—150	—	—
борфтористоводородная ки- слота свободная	40—100	—	—	—
борная кислота	15—25	5—6	—	—
кремнефтористоводородная кислота свободная	—	20—35	—	—
парафенолсульфоновая ки- слота	—	—	20—40	—
серная кислота или аммиак	—	—	—	До pH = 1,5
Клей столярный	0,2—0,5	0,5—1,0	0,5—1,0	—
Режим осаждения:				
температура, °C	15—25	15—25	18—60	25—50
катодная плотность тока, А/дм ²	1,0—3,0	1,0—1,2	0,5—4,0	0,5—1,0

ТАБЛИЦА 4.35

СОСТАВЫ ВАНН ДЛЯ СНЯТИЯ СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ
И РЕЖИМЫ РАБОТЫ

Состав ванны и режим работы	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3 *	№ 4
Состав:				
кислота уксусная ледяная, объем	1	—	—	—
пероксид водорода (15 %-ный), объем	1	1	—	—
вода дистиллированная, объем	3	—	—	—
кислота борфтористоводородная, объем	—	1	—	—
натр едкий, г/л	—	—	100—250	550—650
натрия нитрит, г/л	—	—	—	160—220
Режим работы:				
температура, °C	18—25	18—25	70—80	135—145
анодная плотность тока, А/дм ²	—	—	5—10	—

* Катод — нержавеющая сталь.

Неполадки при свинцевании и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Крупнозернистый осадок	Недостаток клея Высокая температура	Добавить клей Снизить температуру электролита Добавить кислоты
Подгорание осадка	Пониженное содержание свободной кислоты Высокая плотность тока	Снизить катодную плотность тока
Плохое сцепление покрытия с основой	Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием Загрязнение маслами промывных вод, ванн подготовки и покрытия Подсыхание деталей при перенесении их из одной ванны в другую Не проработана ванна перед началом электроосаждения	Проверить качество обезжиривания и активирования и обеспечить хорошую подготовку поверхности Проверить ванны на присутствие в них масляных загрязнений Устранить подсыхание между операциями технологического процесса Проработать ванну на «случайных» катодах при плотности тока 2—5 А/дм ²
На покрытии «питтинг»	Отклонение концентрации кислоты от нормы	Проверить концентрацию свободной кислоты и откорректировать электролит
Полосы и пятна на покрытии	Загрязнение электролита вредными примесями	Проработать электролит постоянным током на «случайных» катодах
Шероховатость осадков, наброс	Загрязнение электролита механическими примесями Шлам на анодах	Отфильтровать электролит Провести чистку анодов щетками и промывку водой
Наросты на краях деталей	Высокая катодная плотность тока Избыток свободной кислоты	Снизить катодную плотность тока Добавить соль свинца
Не покрываются внутренние поверхности деталей	Недостаток клея Низкая рассеивающая способность электролита	Добавить клей Добавить столярный клей

5.7.2. ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СВИНЦА

Наибольшее распространение в промышленности получили сплавы свинца с оловом. Эти сплавы используют для защиты от коррозии, как антифрикционные, для облегчения пайки деталей, для обеспечения спекания изделий. Покрытия свинцово-оловянистыми сплавами, содержащими 5 % Sn, отличаются лучшей коррозионной стойкостью в морской воде, чем свинец. Покрытия, содержащие от 5 до 17 % Sn, применяют как антифрикционные,

причем стойкость их в маслах возрастает с содержанием олова в сплаве.

Свинцово-оловянистые сплавы с 18—60 % Sn широко используются для пайки изделий, так как чисто оловянные покрытия хуже подвергаются пайке.

Свинцово-оловянистые покрытия могут быть нанесены из фторборатных, кремнефторидных, пирофосфатных, фенолсульфоновых, сульфаматных, перхлоратных электролитов. Наибольшее распространение получили фторборатные электролиты (табл. 5.36).

ТАБЛИЦА 5.36

СОСТАВЫ ФТОРБОРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ СВИНЦОВО-ОЛОВЯНИСТЫХ ПОКРЫТИЙ

Состав электролита и режим осаждения	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
свинца фторборат	100—200	45—50	50—60
олова фторборат	25—75	40—50	20—25
кислота борфтористоводородная свободная	40—100	40—75	100—150
клей столярный	1—3	3—5	1
кислота борная	—	25—35	—
Режим осаждения:			
катодная плотность тока, А/дм ² . .	До 2	0,8—1	4—5
температура, °С	15—25	18—25	18—25
Содержание олова в сплаве	5—17	40—60	18—25
Аноды	Сплав 88—92 % Pb; 9—12 % Sn	Pb *	Pb : Sn = = 7 : 3 **

* Корректировка по олову завышиванием оловянных анодов. ** Раздельно.

Электролиты готовят растворением солей свинца и олова в борфтористоводородной кислоте с последующей добавкой столярного клея.

Другие электролиты для нанесения свинцово-оловянных сплавов — см. табл. 5.37.

Приготовление электролитов. Кремнефторидные электролиты готовят растворением свинцового глета и карбоната меди в кремнефтористоводородной кислоте. В ту часть раствора, где растворяли карбонат меди, всыпают порошкообразное олово, чтобы произошла реакция замещения. После обесцвечивания и отстаивания раствор сливают с раствором, содержащим кремнефторид свинца. Затем вводят столярный клей. Разработаны кремнефторидные электролиты для получения сплавов и с малым, и с большим содержанием олова. Покрытия, полученные из кремнефторидных электролитов, по качеству и спо-

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ
СВИНЦОВО-ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

Компоненты электролита и режимы осаждения	Электролиты					
	кремнефторидные *1			пиро- фосфат- ный	фенол- сульфо- новый **	суль- фамат- ный **
	№ 1	№ 2	№ 3			
Состав, г/л:						
свинца кремнефторид	100—125	100—150	70—100	—	—	—
олова кремнефторид	15—20	40—60	70—100	—	—	—
кремнефтористоводо- родная кислота, сво- бодная	60—100	60—100	60—120	—	—	—
олова пирофосфат . .	—	—	—	20—22	—	—
свинца нитрат	—	—	—	15—18	—	—
натрия пирофосфат . .	—	—	—	120	—	—
свинца фенолсульфо- новый	—	—	—	—	100—130	—
олова фенолсульфоно- вое	—	—	—	—	25	—
парафенолсульфоновая кислота	—	—	—	—	60—95	—
свинца сульфамат . . .	—	—	—	—	—	40
олова сульфамат . . .	—	—	—	—	—	105
сульфаминовая кисло- та, свободная	—	—	—	—	—	40
столярный клей	1	1	1	—	—	—
пептон	—	—	—	—	—	2
желатин	—	—	—	—	2	—
Режим осаждения:						
катодная плотность тока, А/дм ²	5	5	5	0,5—4 пере- меш.	1—2	1—2
анодная плотность то- ка, А/дм ²	2—3	2—3	2—3	0,1—1	1—2	—
температура, °С	18—25	18—25	18—25	60	20—40	18—25
Содержание олова в сплаве, %	10	18	60	1—12	8—10	50—60

*1 Аноды раздельные из свинца и олова. ** Аноды из сплава свинца с 10 % Sn.

** Аноды из сплава свинца с 60 % Sn.

способности к пайке не уступают покрытиям из фторборатных электролитов.

Пирофосфатный электролит отличается простотой приготовления. Растворы солей свинца и олова смешивают с пирофосфатом натрия и растворяют образующиеся осадки пирофосфатов свинца и олова в избытке пирофосфата натрия. Из пирофосфатного электролита получают мелкокристаллические осадки свинцовооловянистого сплава, обладающего хорошим сцеплением

с основой. Электролит не агрессивен, обладает повышенной рассеивающей способностью по сравнению с другими.

Фенолсульфоновый электролит готовят растворением карбоната свинца и свежесажженного гидроксида олова в парафенолсульфоновой кислоте при 65—70 °С и добавлением раствора желатина. Этот электролит особенно эффективен при покрытии сплавов, содержащих олово (баббиты, бронзы), и обеспечивает прочное сцепление с основой. Сульфаматный электролит готовят, растворяя свинец и олово в сульфаминовой кислоте и вводя затем пептон для образования мелкокристаллических осадков. Покрытия из этого электролита отличаются меньшей пористостью, чем покрытия из фторборатных электролитов, способность к пайке у тех и других покрытий одинакова.

Неполадки в электролитах для осаждения свинцово-оловянистых покрытий в большинстве случаев аналогичны неполадкам, возникающим при работе ванн свинцевания, поэтому следует применять методы устранения, описанные выше. Для снятия свинцово-оловянистых покрытий применяют составы, используемые для снятия свинцовых покрытий.

Введение в свинцово-оловянистые сплавы небольших количеств третьего компонента позволяет улучшить их свойства и расширить область их применения. Наиболее известны из применяемых тройных сплавов на свинцово-оловянной основе сплавы с медью, сурьмой, цинком и кадмием.

ТАБЛИЦА 6.38

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМ ОСАЖДЕНИЯ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ НА СВИНЦОВО-ОЛОВЯНИСТОЙ ОСНОВЕ

Состав электролита и режим работы	Электролит для осаждения тройного сплава		
	с Zn ⁰¹	с Sn ⁰²	с Sb ⁰³
Состав, г/л:			
свинца фторборат	100—180	100—120	100
олова фторборат	12—15	25—75	30
цинка оксид	0,3—0,6	—	—
сурьмы фторборат	—	—	5—6
меди фторборат	—	18—20	—
кислота борфтористоводородная	45—180	40—60	80
кислота борная	—	—	25
клей столярный	1—2	1—3	—
гидрохинон	—	—	0,5
пептон	—	15	15
Режим осаждения:			
катодная плотность тока, А/дм ²	1,0—1,5	0,5	4
температура, °С	18—25	18—25	18—25

⁰¹ Аноды из сплава Pb—6 % Sn—0,75 % Zn. ⁰² Аноды из сплава Pb с 10 % Sn.
⁰³ Аноды из сплава Pb с 12 % Sn.

Для нанесения антифрикционных покрытий на детали подшипников скольжения, особенно работающих в тяжелых условиях, с успехом применяют свинцово-оловянистые сплавы, содержащие медь и сурьму. Эти сплавы обеспечивают хорошую прирабатываемость покрытия, его хорошую износостойкость и стойкость против эрозии. Обычный состав сплавов: 90—93 % Pb, 6—9 % Sn, 0,7—2 % Cu; 82 % Pb, 11 % Sn, 7 % Sb.

Для электроосаждения всех тройных сплавов применяют, как правило, фторборатные электролиты — см. табл. 5.38.

Покрытия из сплавов свинца с индием используют вместо свинцовых для защиты пар трения при их работе в минеральных маслах. Эти сплавы характеризуются хорошей прирабатываемостью, высокой коррозионной стойкостью в маслах, повышенной работоспособностью при высоких давлениях и скоростях в подшипниках скольжения.

Наиболее распространенными электролитами для осаждения сплавов свинец—индий являются фторборатные. Для получения антифрикционного сплава, содержащего 10—12 % In, используют следующий электролит:

Состав, г/л:	
свинец (в пересчете на металл)	80—100
индий (в пересчете на металл)	20—25
кислота борфтористоводородная свободная	10—20
Режим осаждения:	
температура, °С	комнатная
катодная плотность тока, А/дм ²	1—2

В качестве анодов используют свинец, его вводят в электролит путем растворения карбоната свинца или свинцового глета в борфтористоводородной кислоте. Индий вводят периодически путем химического или электрохимического растворения (при анодной плотности тока 5 А/дм²).

Покрытия сплавами, содержащими 5—8 % In, получают из сульфатного электролита, содержащего 20—30 г/л сульфата свинца, 175—200 г/л сульфата индия и 0,3—0,5 г/л желатина, при комнатной температуре и катодной плотности тока 0,2—0,3 А/дм².

Для осаждения износостойких покрытий, содержащих от 15 до 40 % In, предложен полиэтиленполиаминовый электролит:

Состав, г/л:	
индия хлорид	10—15
свинца нитрат	15
аммония сульфат	200
полиэтиленполиамин	150—200
pH	8,5—10,0
Режим осаждения:	
температура, °С	комнатная
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2

Хорошими антифрикционными характеристиками обладают сплавы свинца с таллием. Эти сплавы получают из фторборатных электролитов.

Один из них имеет состав, г/л:

Свинец (в пересчете на металл)	60—65
Таллий (в пересчете на металл)	55—60
Кислота борфтористоводородная	500—530
Алонн	5

В качестве анодов используют сплав свинец—таллий с 45—50 % Тl. Осаждение проводят при комнатной температуре и катодной плотности тока 1—1,5 А/дм². Покрытия содержат до 70—80 % Тl.

Работа узлов трения при температурах выше 250 °С требует нанесения на их поверхность более высокотемпературных металлических пленок. Для этих целей можно использовать сплав свинец—марганец, который осаждают из трилонатно-цитратного электролита:

Состав, г/л:	
марганец (в пересчете на металл)	22
свинца оксид	22
аммония нитрат	122
трилон Б	40
клея столярный	1
моющее вещество «Прогресс»	0,1
рН электролита	5,0—7,0
Режим электролиза:	
температура, °С	25—35
катодная плотность тока, А/дм ²	1—4
Аноды	Pb

Покрытия содержат до 20 % Мп. Микротвердость покрытий в 2—6 раз превышает микротвердость свинца. Описанный электролит перед началом работы требует проработки при плотности тока 0,5—1,0 А/дм² в течение 1—2 ч.

Сплавы свинца с висмутом, обладающие высокой коррозионной стойкостью, могут быть осажжены из фторборатных и нитратных электролитов. Они содержат 4—30 % Вi.

Антифрикционные сплавы свинца с медью осаждают из перхлоратных, цитратно-ацетатных и нитратных электролитов (высокоцинковистые сплавы наносят в цитратных электролитах, сплавы различного состава — в нитратных электролитах).

Антифрикционные сплавы свинца с кадмием (2—90 % Сd) осаждают из фторборатных и цитратно-полиэтиленполиаминовых электролитов. Их применяют в качестве антифрикционного слоя в подшипниках.

Покрытия, обладающие высокой коррозионной стойкостью, в несколько раз превышающей коррозионную стойкость цинковых покрытий, получают при соосаждении сплава свинец—цинк с содержанием свинца от 1,5 до 5 %. Такие сплавы получают из пиррофосфатных и хлоридных электролитов.

Высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью обладают сплавы свинца с серебром с содержанием свинца до 4,5 %. Твердость таких сплавов в 1,5 раза превышает

твердость серебряных покрытий, а износостойкость при «сухом» трении по стали превышает износостойкость чистого серебра в десятки раз. Сплав на основе серебра с включением небольших количеств свинца осаждают в цианидных, гексациано-(II)ферратных и роданидных электролитах.

5.8. ПОКРЫТИЕ ОЛОВОМ (ЛУЖЕНИЕ) И ЕГО СПЛАВАМИ

5.8.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ОЛОВОМ

Олово — металл светло-серого цвета, атомная масса 118,69. Нормальный потенциал $-0,136 \text{ В (Sn/Sn}^{2+})$ и $+0,015 \text{ В (Sn/Sn}^{4+})$. По отношению к меди олово является электроотрицательным металлом и осуществляет ее электрохимическую защиту от коррозии. Относительно железа олово является электроположительным металлом и поэтому защищает его от коррозии механически при отсутствии пор и трещин в покрытии. Положение меняется при соприкосновении олова с органическими продуктами в герметичной среде, когда могут образовываться его устойчивые комплексные соединения, вследствие чего его потенциал приобретает более электроотрицательные значения, чем потенциал железа. В этих условиях олово надежно электрохимически защищает железо от коррозии.

Плотность олова 7,3. Температура плавления 232°C . Удельное электрическое сопротивление $0,12 \cdot 10^{-8} \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Известны две модификации олова: β -модификация — белое олово, устойчивое при температуре выше 63°C , имеет тетрагональную решетку; α -модификация — серое олово, имеет кубическую решетку. В связи с увеличением удельного объема при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ металл рассыпается в серый порошок.

При длительном хранении электролитически луженных деталей отмечаются случаи образования тонких игольчатых наростов («усов»), что может приводить к замыканию электрических цепей. В целях уменьшения опасности «иглообразования» на оловянных покрытиях в процессе хранения и эксплуатации изделий, а также увеличения длительности сохранения свойств паяемости покрытий и повышения их защитных свойств рекомендуется наносить олово на никелевый подслоя. В этом же направлении действует оплавление покрытий и их легирование свинцом (не менее 10 %) с добавками других металлов.

Олово обладает значительной пластичностью и вязкостью; твердость оловянных покрытий 120—200 МПа. Коэффициент сухого трения олова по стали равен 0,08—0,14.

Олово хорошо выдерживает свинчивание, механические удары и деформацию; в свежееосажденном состоянии хорошо паяется бескислотными флюсами. Металл устойчив в атмосферных условиях, не корродирует во влажном воздухе, даже содержащем

сернистые соединения. Вода и разбавленные кислоты на олово не действуют. Особенностью олова, как отмечалось выше, является его сравнительно высокая стойкость в большинстве органических кислот, а также безвредность соединений олова для человеческого организма. Покрытия оловом имеют следующее применение:

— производство белой (консервной) жести, предназначенной для упаковки различных пищевых продуктов; в последние годы белая жесьть все более широко используется также в приборостроении, автомобилестроении, радиотехнической промышленности и др.;

— придание поверхности изделий специальных свойств — антифрикционных, паяемости и др.;

— местная защита стальных деталей от азотирования;

— декоративная отделка изделий текстурированными оловянными покрытиями «Кристаллит» (см. раздел 13);

— защита от коррозии посуды и изделий для хранения и обработки пищевых продуктов;

— герметизация резьбовых соединений.

Толщина оловянных покрытий определяется их назначением и в зависимости от условий эксплуатации может колебаться в следующих пределах, мкм:

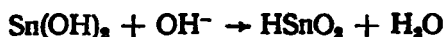
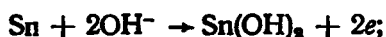
Производство белой жести	1,0—3,0
Паяемые контактные детали	6—12*
Антифрикционное покрытие	7—20
Местная защита от азотирования	6—9
Декоративная отделка «Кристаллит»	До 5
Защита от коррозии посуды	18—24
Герметизация резьбовых соединений	10—20

* С подслоем никеля 3—9 мкм.

5.8.2. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ

Лужение изделий осуществляют в кислых электролитах, содержащих олово в виде двухвалентного катиона, и щелочных электролитах, в которых олово находится в форме четырехвалентного аниона SnO_2^{4-} . Щелочные электролиты лужения по сравнению с кислыми имеют простой состав, более устойчивы в работе и легко контролируются. Они характеризуются высокой рассеивающей способностью, что дает возможность применять их для покрытия сложнопрофилированных деталей даже при нанесении покрытий в сетках. Электролит не агрессивен, и лужение осуществляют в обычных стальных ваннах без дополнительной футеровки. К недостаткам щелочных электролитов следует отнести их невысокую производительность из-за сравнительно низкого выхода по току и более низкого электрохимического эквивалента олова, чем в кислых электролитах, а также сложного характера анод-

ного процесса. При электролизе в прианодном пространстве образуются станниты и гидроксид олова.



Повышение концентрации $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HSnO_2 приводит к формированию твердой пленки $2\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, блокирующей отдельные участки анода и вызывающей повышение действительных значений анодной плотности тока и, как следствие этого, смещение анодного потенциала в сторону более положительных значений вплоть до полной пассивации анода по схеме



с выделением газообразного кислорода. При низких значениях анодной плотности тока практически весь $\text{Sn}(\text{OH})_2$ успевает превратиться в растворимый станнит. При высокой анодной плотности тока концентрация $\text{Sn}(\text{OH})_2$ быстро возрастает и образуется пленка из насыщенного раствора $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

В кислых электролитах олово находится в виде двухвалентных ионов, и скорость его выделения при одинаковых плотностях тока в два раза выше, чем в щелочных. Благодаря высокому перенапряжению водорода на олове катодный выход по току даже в сильно подкисленных электролитах близок к 100 %, тогда как в щелочных электролитах выход по току находится в пределах 60—80 %. Кислые электролиты работают при комнатных температурах и более низком напряжении на клеммах ванны; щелочные электролиты требуют подогрева до 70—80 °С. Однако кислые электролиты обладают недостаточной рассеивающей способностью и пригодны для нанесения покрытий на детали простой конфигурации. В отсутствие специальных добавок поверхностно-активных и коллоидных веществ из кислых электролитов осаждаются крупнокристаллические осадки олова и образуются дендриты. В то же время именно из кислых электролитов можно получать блестящие покрытия олова. Анодный процесс в сульфатных электролитах не связан с какими-либо затруднениями и даже при относительно высокой анодной плотности тока протекает практически без затруднений.

5.8.3. ЛУЖЕНИЕ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Наиболее распространенными кислыми электролитами лужения являются сульфатные, фторборатные и галогенидные. Составы этих электролитов и режимы их работы приведены в табл. 5.39.

СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ

Состав электролита и режим работы	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
олова сульфат	—	25—50	—
олова хлорид	30—50	—	—
олова фторборат	—	—	180—200
кислота серная	—	50—100	—
кислота соляная	0,5—0,4	—	—
кислота борфтористоводородная	—	—	40—50
натрия фторид	30—70	—	—
препарат ОС-20 марки В	—	2—5	—
клей мездровый *	1—2	—	3—5
Режим осаждения:			
температура, °С	18—25	18—25	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	1—2	0,5—1,0	4—5
скорость, мкм/мин	0,2—0,4	0,1—0,2	0,4—0,5

* Допускается замена клея мездрового на ОС-20.

Для получения белой жести в установках с непрерывным движением ленты применяют электролиты:

Состав 1:

олова сульфат	50—70
пара-фенолсульфокислота	80—90
дегидрооксидифенилсульфон	6,5—11,5
натрий монобутилфенилфенолмоносульфонат	0,4—1,0

Состав 2:

олова сульфат	50—70
пара-фенолсульфокислота	80—90
нафтоксол 7с	2—4

Режим осаждения:

катодная плотность тока, А/дм ²	20—30
температура, °С	40—50
скорость, мкм/мин	10—14

Имеются также рекомендации относительно использования для этих целей хлоридных электролитов:

Состав, г/л:

олова хлорид	75
натрия фторид	35—40
аммония фторид	35
натрия хлорид	20—22
соляная кислота	12—15
дисульфонафталин	1
аммония роданид	0,25

Режим осаждения:

температура, °С	25—40
катодная плотность тока, А/дм ²	До 45

Аноды для лужения должны быть изготовлены из чистого олова марок О1, О2. На поверхности анодов иногда образуется тонкий черный налет, легко смывающийся водой. На работу электролита этот налет вредного влияния не оказывает, но во избежание загрязнения электролита взвешенными частицами его следует удалять.

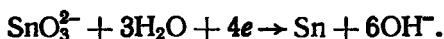
Приготовление кислых электролитов. Соль олова растворить в воде, подкисленной соответствующей кислотой во избежание гидролиза с выпадением основных солей олова. После отстаивания раствор перелить в рабочую ванну и ввести остальные компоненты электролита. Фторид натрия при приготовлении галогенидных электролитов растворить в подкисленной соляной кислотой воде. Нерастворившийся фторид натрия ввести также в рабочую ванну для пополнения рабочих растворов фтор-ионами по мере их истощения. Мездровый клей предварительно на 1—2 дня до введения в ванну замочить, после чего воду слить, а клей растворить в горячей воде.

Основные неполадки при покрытии в кислых электролитах, причины их возникновения и способы устранения:

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темный или шероховатый осадок, по краям детали образуются дендриты	Недостаточное содержание ПАВ	Откорректировать электролит, добавив продукт ОС-20 или клей 1,0—1,5 г/л
	Недостаточное содержание кислоты	Откорректировать электролит по данным анализа
	Наличие в электролите свыше 0,1 г/л меди, следов мышьяка и сурьмы	Проработать электролит током при $D_a = 0,2—0,5 \text{ А/дм}^2$ или добавить порошкообразное олово и отфильтровать
Покрытие рыхлое с «пригаром» на кромках	Высокая плотность тока Загрязнение электролита механическими примесями	Снизить плотность тока Отфильтровать электролит
Плохо покрываются оловом углубленные участки деталей	Плохое качество анодов Низкая расщепляющая способность электролита вследствие малого содержания кислоты или ПАВ или повышенного содержания олова	Заключить аноды в чехлы Откорректировать электролит
Обильное выделение газа на анодах, пассивирование анодов	Загрязнение анодов свинцом Высокая анодная плотность тока ($\sim 2 \text{ А/дм}^2$)	Заменить аноды Снизить анодную плотность тока

5.8.4. ЛУЖЕНИЕ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Основным типом щелочных электролитов лужения являются станнатные. В последнее время нашли применение пирофосфатные и триполифосфатные электролиты лужения. В станнатных электролитах на катоде разряжается анион SnO_3^{2-} по схеме



Даже незначительное количество двухвалентного олова в виде станнита SnO_2^{2-} и метаоловянистой кислоты приводит к образованию губчатых осадков. В пирофосфатных электролитах олово присутствует в виде комплексного аниона $(\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2)^{6-}$, что обуславливает хорошую рассеивающую способность электролитов этого типа. Оловянные покрытия, осажденные из пирофосфатных электролитов, — мелкокристаллические, полублестящие.

Составы щелочных электролитов лужения приведены в табл. 5.40. Требования к материалу и форме анодов такие же, как при лужении в кислых электролитах. При перерыве в процессе аноды следует извлекать из электролита.

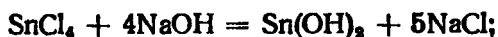
ТАБЛИЦА 5.40

СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ЛУЖЕНИЯ

Состав электролита и режимы работы	Электролит		
	станнат- ный	триполи- фосфатный	пирофос- фатный *
Состав, г/л:			
олова хлорид	—	110—120	130—160
калия триполифосфат	—	710—720	—
натрия станнат	50—100	—	—
натр едкий	10—25	—	—
натрия ацетат	1520	—	—
калия пирофосфат безводный	—	—	500—570
калия иодид	—	0,5—1	—
аммония хлорид	—	90	—
гидразин хлорид	—	—	15—40
смачиватель 133 или СВ-104	—	—	0,9—1,1
моющее вещество «Прогресс»	—	—	3—6
клей мездровый	—	8	1—2
Режим осаждения:			
температура, °С	60—80	18—25	18—65
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,5	0,5—10	1—10
скорость осаждения, мкм/мин	0,08—0,3	0,1—0,2	1—5

* В пирофосфатных электролитах при движении проволоки и ленты $D_H \leq 70 \text{ А/дм}^2$. При 18 °С покрытие матовое. Обязательно перемешивание раствора.

Приготовление щелочных электролитов. Исходным материалом для приготовления станнатного электролита служит тетра-хлорид олова:



При отсутствии тетрахлорида олова допускается использовать соответствующее количество хлорида олова. В этом случае его вводят в горячий раствор едкого натра и добавляют в образовавшийся станнат пероксид водорода отдельными порциями при одновременной проработке электролита током с частично запассивированными анодами. Проработку током и добавление пероксида производят до тех пор, пока на катоде не прекратится осаждение олова в виде губчатого покрытия.

Основные дефекты при лужении в щелочном электролите:

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темные губчатые осадки	Наличие двухвалентных ионов олова в электролите (>1 г/л) Низкая температура электролита Повышенная плотность тока	Добавить пероксид водорода (0,5 г/л), ванну проработать Подогреть электролит
Малая скорость осаждения покрытия при нормальном режиме работы электролита Образование черной пленки на анодах	Избыточное содержание свободной щелочи относительно содержания олова Высокая анодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока Откорректировать электролит Снизить анодную плотность тока

5.8.5. ОПЛАВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

С целью улучшения коррозионной стойкости и защитной способности оловянных покрытий ($\delta = 3-5$ мкм), а также увеличения длительности сохранения их способности к пайке покрытия оловом подвергают оплавлению. При производстве белой жести, когда толщина покрытий составляет 1—3 мкм, оплавление обязательно. Для этого луженые детали погружают на 0,2—0,3 мин в глицерин при 237—277 °С. В глицерин рекомендуется добавлять 5 % диэтиламина солянокислого. На поверхности луженых деталей, подвергаемых оплавлению, не должно быть следов влаги. После оплавления покрытий детали следует встряхивать. Рекомендуется проводить операцию оплавления в специальных установках.

5.8.6. ОСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

В последние годы появилось много рекомендаций относительно осаждения блестящих оловянных покрытий с целью повышения защитных свойств и увеличения сроков сохранения паяемости, что позволило бы избежать дополнительного оплавления. Однако применение блестящих покрытий может быть эффективно только при полном отсутствии в них пор, т. е. при толщине осадков не менее 9—12 мкм. Кроме того, внутренние напряжения осадков должны быть минимальными. Для нанесения блестящих покрытий олова наиболее широко применяются кислые электролиты, содержащие комплекс специальных добавок, включающих ПАВ, альдегиды органических кислот и высокомолекулярные органические соединения. В качестве поверхностно-активных веществ применяют продукты синтеза оксида этилена и сложных органических жиров, например оксиэтилированные жирные спирты (синтанол ДС-10, вещество ОС-20). Характерно, что активность блескообразователей проявляется при более высоких плотностях тока, на уровне которых начинается выделение водорода. Предполагают, что роль водорода в процессе блескообразования заключается в восстановлении блескообразующих добавок, продукты которых селективно адсорбируются на поверхности катода.

Составы некоторых блескообразующих добавок в кислые электролиты лужения, получившие применение на практике, приводятся ниже:

I. Ацетилацетон, мг/л	3—4	II. Лимеда Sn22 , мг/л	4—10
Синтанол ДС-10 *, мг/л	5	Синтанол ДС-10 *, мг/л	8—15
Формалин (37 %-ный), мл	5—6	Формалин (37 %-ный), мл	3—4

* Возможна замена синтанола ДС-10 препаратом ОС-20.

Концентрацию основных компонентов в электролите поддерживают в пределах, г/л:

Олова сульфат	30—50
Кислота серная	140—180

Плотность тока $D_k = 2 \div 3 \text{ А/дм}^2$. Температура комнатная.

Необходима периодическая фильтрация электролита. Электролиз ведут при механическом перемешивании электролита (вращательные установки, движение катодных штанг). Анодная плотность тока 1—2 А/дм².

Для получения блестящих покрытий на сложнопрофилированных деталях рекомендуется пирофосфатный электролит:

Состав, г/л:	
олова хлорид	130—160
калия пирофосфат безводный	500—570
гидразин хлорид	15—40
моющее вещество «Прогресс», мл/л	3—6
клей мездровый	1—2

Режим осаждения:

температура, °C 18—85

катодная плотность тока, А/дм² 0,5—10

При толщине осадков >5 мкм покрытия беспористые.

5.8.7. ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

Покрyтия сплавами олово—свинец и олово—висмут

Основное назначение этих покрытий — придание свойств паяемости поверхности при одновременной защите от коррозии. С этой точки зрения применение оловянно-свинцовых покрытий более предпочтительно, так как в этом случае возможно более широкое варьирование составов осадков, а материал покрытий идентичен материалу наиболее широко используемых в практике оловянно-свинцовых припоев. В результате обеспечивается однородность структуры паяного шва, исключается образование гетерогенных систем со сложной структурой, вызывающих хрупкость соединения. В общем случае мелкозернистые блестящие покрытия сплавами олово—свинец в какой-то мере могут быть заменой покрытиям из драгоценных металлов по своим электрическим параметрам и длительности сохранения паяемости. Средняя удельная электропроводность оловянно-свинцовых покрытий сопоставима с аналогичной характеристикой золотых покрытий.

Мелкозернистые покрытия олово — свинец, нанесенные по никелевому подслою, не уступают по свойствам покрытиям ГорПОС.

Положительным свойством покрытий олово—свинец следует считать также обеспечение постоянства переходного сопротивления при изменении контактных давлений. Составы электролитов для осаждения блестящих покрытий сплавами олово—свинец приведены в табл. 5.41.

Покрyтия олово—висмут допускают очень узкий интервал содержания висмута в осадках: 0,5—2,5 %. Вместе с тем детали контактов, как правило, покрываются насыпью в колоколах и барабанах, когда принципиально невозможно добиться равномерного распределения плотности тока, от которой существенно зависит содержание висмута в осадках. Поэтому количество висмута в покрытиях даже на одновременно обрабатываемых деталях может выходить за допустимые пределы. Так, при <0,5 % висмута в осадках положительное его влияние на свойства покрытий практически не проявляется, и в этом случае высокое качество лужения достигается только в случае свежееосажденных покрытий. Целесообразно применение покрытий олово—висмут ($t_{пл} = 230^\circ\text{C}$) ограничить армируемыми контактными деталями, так как для этих деталей особое значение имеет соотношение температуры прессования (160—170 °C) и температуры плавления покрытий.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ
ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО — СВИНЕЦ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
соль свинца (в пересчете на металл)	5—25	20—30	5,5—8,5
соль олова (в пересчете на металл)	20—60	35—40	11—15
кислота борфтористоводородная (свободная), мл/л	100—200	2	100—300
кислота борная	20	—	15—35
калия пирофосфат	—	580—600	—
БОС-2	6	—	—
клей мездровый	—	1,5—2,0	—
лимеда ПОС-1	—	—	0,4—0,8
формалин (37 %-ный)	20	—	—
синтаол ДС-10	6—20	—	5—15
4,4-диамино-3,3-диметоксидифе- нилметан (ДДДУ)	—	1,0—1,2	—
Режим осаждения:			
температура, °С	18—25	40—50	15—25
катодная плотность тока, А/дм ² . .	2—7	2—4	3—4

Примечания. 1. Изменяя соотношение парциальных концентраций олова и свинца, меняют состав осадка сплава. 2. В качестве анодов применяют сплав олово — свинец, соответствующий составу осаждаемого покрытия; для изготовления анодов применяют свинец марок С0, С1, олово марки О1.

Учитывая трудоемкость удаления облоя с армируемых деталей, для подобных деталей рекомендуется применение блестящих покрытий олово—висмут (табл. 5.42).

Для получения блестящих покрытий необходимо перемешивать электролит движением катодных штанг и проводить периодически фильтрацию. Электролит № 2 можно рекомендовать для деталей сложной конфигурации. Аноды — олово (в чехлах из ткани «Хлорин»). Анодная плотность тока 1—2 А/дм². При отсутствии тока аноды следует извлекать из ванны.

Покрытия сплавами олово—никель (60 % Sn)

Покрытия сплавами олово—никель рекомендуются для придания свойств паяемости поверхности медных и стальных деталей кислотными флюсами при одновременной защите их от коррозии, а также деталей, требующих защитно-декоративной отделки. При оптимальных условиях электролиза эти покрытия получают блестящими непосредственно при осаждении, не требуют последующего полирования, не тускнеют на воздухе. В процессе продолжительного хранения и эксплуатации на покрытиях олово—никель не наблюдается «иглообразования», при запрессовке в пластмассу с них легко удаляется облой. Электроосажденное покрытие

**СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО — ВИСМУТ (СОДЕРЖАНИЕ
ВИСМУТА В ПОКРЫТИЯХ 0,2—2,0 %)**

Состав электролитов и режим осаждения	Электролит			Примечание
	№ 1	№ 2	№ 3	
Состав, г/л:				
олова сульфат . . .	40—60	35—45	40—60	Состав № 1 применять для матовых покрытий. Допускается замена сульфата висмута эквивалентным количеством нитрата висмута. При обработке насыпью допускается увеличивать концентрацию серной кислоты до 180 г/л
висмута сульфат . . .	0,5—1,5	0,5—2,0	0,5—1,0	
кислота серная . . .	100—110	120—180	100—160	
натрия хлорид . . .	0,3—0,8	—	—	
формалин технический	—	3—5 мл/л	5—6 мл/л	
ситанол ДС-10 или ДТ-7	—	5—15	3—5	
препарат ОС-20 марки В	4—5	—	—	
ацетилацетон	—	—	3—4	
лимеда-2	—	5—10 мл/л	—	
Режим осаждения:				
температура, °С . . .	18—25	18—25	18—25	Во вращательных установках $D_K = 1 \div \div 2$ А/дм ²
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,0	2—4	2—4	

Sn—Ni (65 % Sn) представляет собой интерметаллическое соединение, устойчивое до 300 °С. Выше 300 °С происходит рекристаллизация и переход в стабильное состояние с двойной структурой Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn_4 .

Рекомендуемая толщина покрытий 6, 9 и 12 мкм в зависимости от условий эксплуатации (стальные детали необходимо предварительно омеднять).

Сплав олово—никель не рекомендуется наносить на детали, которые подвергаются многократным перегибам, так как возможно шелушение и растрескивание покрытий.

Электролит для нанесения сплава олово—никель обладает высокой рассеивающей способностью и обеспечивает получение покрытий на сложнопрофилированных деталях:

Состав, г/л:	
олова хлорид	45—50
никеля хлорид	250—300
аммония фторид	70—100
Режим осаждения:	
температура, °С	45—60
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—3,0

Допускается заменять фторид аммония фторидом натрия в соотношении 1 : 1. В качестве анодов применяют оловянно-никелевый сплав, содержащий 30 % Ni. Допускается использовать ни-

келевые и оловянные аноды с отдельным подводом тока при соотношении их поверхностей от 1 : 5 до 1 : 10; анодная плотность тока 0,5—3,0 А/дм².

Приготовление электролитов. В подогретой до 60—65 °С дистиллированной воде растворяют необходимое количество фтористых солей и добавляют хлорид никеля. Электролит подкисляют небольшим количеством концентрированного раствора соляной кислоты из расчета 5 мл на 1 л раствора и добавляют хлорид олова. Раствор доводят до нужного объема и подкисляют соляной кислотой до pH = 3,5÷4,5. Готовый раствор оставляют на сутки для отстаивания, затем декантируют в рабочую ванну.

Характерные виды дефектов, появляющиеся в процессе электролитического осаждения сплава олово—никель, причины их появления и способы устранения:

Дефект	Причина дефекта	Способы устранения
Темный осадок	Недостаточное содержание фторида аммония	Повысить содержание фторида аммония в электролите
Покрытие блестящее, хрупкое	Повышенное содержание фторида аммония и недостаточное содержание фторида натрия	Увеличить содержание фторида натрия в электролите и проработать электролит при повышенных D_n
Белый, легко стирающийся налет	Повышено значение pH	Добавить соляную кислоту
Покрытие шероховатое	Электролит загрязнен механическими примесями	Отфильтровать электролит
	Плотность тока слишком высока	Уменьшить плотность тока
Аноды покрываются зеленым налетом, а поверхность электролита затягивается пленкой солей никеля	Содержание фторида аммония в электролите больше 45 г/л	Электролит проработать при повышенных D_n

Покрытия сплавами кадмий—олово

Покрытие сплавом кадмий—олово с содержанием $65 \pm 10 \%$ Cd представляет анодное защитное покрытие и может быть рекомендовано взамен кадмиевого для защиты от коррозии стальных деталей низкой и средней прочности — до 1,4 ГПа.

Покрытия кадмий—олово достаточно хорошо паяются. После пайки необходима дополнительная защита зоны паяного шва лакокрасочными покрытиями. Максимальная рабочая температура

тура покрытий кадмий—олово — до 145—150 °С. Электролит:

Состав, г/л:

кадмия хлорид	45—60
олова хлорид	10—15
клей столярный мездровый *	1
фенол *	10
pH	3,8—4,0

Режим осаждения:

катодная плотность тока, А/дм ² :	
стационарные ванны	0,8—1,2
колокола и барабаны	1
скорость осаждения при $D_{\text{ж}} = 1$ А/дм ² , мкм/мин	0,3
Катодный выход по току, %	96—98

* Допускается взамен 10 г/л фенола и 1 г/л клея вводить в электролит препарат ОС-20 марки В 5—8 г/л и клей 1—5 г/л.

В качестве материала анодов используют сплав Cd—Sn (~70 % Cd) при соотношении анодной и катодной поверхностей 1 : 1.

Приготовление электролита. Растворяют последовательно в воде хлорид кадмия и фторид аммония, после чего раствор сразу подкисляют соляной кислотой и вводят хлорид олова до полного растворения. В предварительно замоченный для набухания столярный клей вводят небольшими порциями раствор фенола, не допуская коагуляции, после чего вводят этот состав при перемешивании в ванну. Затем доводят pH электролита до необходимого значения соляной кислотой.

Дефекты при нанесении покрытий сплавом кадмий—олово:

Дефект	Причина дефекта	Способы устранения
Покрытие крупнокристаллическое, на острых краях подгар, дендриты Повышенное содержание олова в осадках	Повышенная плотность тока Недостаток ПАВ в электролите Пониженное значение $D_{\text{ж}}$ Увеличение кислотности электролита Повышение температуры электролита Содержание кадмия в электролите ниже нормы	Снизить плотность тока Добавить поверхностно-активные вещества Откорректировать электролит и режим процесса
Повышенное содержание кадмия в сплаве при нормальном содержании в растворе	Недостаточное содержание двухвалентного олова в электролите	Откорректировать содержание кадмия в электролите

Покрытия сплавами олово—цинк

Этот сплав содержит от 20 до 30 % Zn и является анодным покрытием по отношению к стали, легко паяется бескислотными флюсами и применяется в качестве защитного для стали (толщина

покрытия 12, 24, 30 и 48 мкм для условий эксплуатации Л, С, Ж и ОЖ). Для осаждения указанных покрытий рекомендованы щелочно-цианидные и пирофосфатные электролиты:

	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
олова тетрагидрид (я пересчете на безводное) . . .	65—70	—
олова сульфат	—	8—12
оксид цинка	4—6	—
цинка сульфат	—	8—12
калия цианид (общий) . . .	40—50	—
натрия пирофосфат	—	180—250
натр едкий (свободный) . . .	5—10	—
аммония нитрат	—	1—2
клей мездровый	—	0,5—1,0
pH		7,5—8,5
Режим осаждения:		
температура, °С	65—70	50—65
катодная плотность тока, А/дм ²	2—3	0
скорость осаждения, мкм/мин	0,3—0,5	0,4

В качестве материала анодов применяют сплав олово—цинк (80 % Sn). Анодная плотность тока 1,0—1,5 А/дм². Аноды должны находиться в частично запассивированном состоянии. Формирование пассивной пленки производят при $D_a = 3—5$ А/дм².

5.9. СЕРЕБРЕНИЕ

5.9.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Серебро широко применяется в гальванотехнике. Серебро — ковкий, пластичный металл белого цвета с атомной массой 107,9, плотностью 10,5, температурой плавления 961 °С. Легко поддается механической обработке всех видов, хорошо паяется, обладает высокой отражательной способностью; твердость металлургического серебра HV 240—340 МПа, электроосажденного 590—1370 МПа. Серебро обладает самой высокой электро- и теплопроводностью, одновалентно. Стандартный потенциал +0,8 В.

Серебро отличается высокой химической устойчивостью, растворяется только в концентрированной азотной кислоте и горячей серной (85 %-ной). По коррозионной стойкости серебро практически относится к благородным, т. е. не окисляющимся на воздухе, металлам. При нормальном давлении в условиях комнатной и повышенной температур кислород не действует на серебро и только при давлении 1,5 МПа и температуре 300 °С происходит окислирование этого металла. В присутствии кислорода и влаги серебро взаимодействует с сероводородом, следы которого всегда имеются в воздухе, образуя коричневые и черно-серые пленки сульфида серебра (сухой сероводород на серебро не действует). Заметное изменение цвета серебра происходит

при толщине пленки сульфида серебра 40 нм, максимальная толщина пленки не превышает 0,3 мкм. Пленки сульфида серебра достаточно термостойки и разлагаются только при 885 °С; они не растворяются в кислотах, аммиаке. Почти единственным способом удаления таких пленок является обработка в 5—10 %-ном растворе цианидов калия или натрия. Сульфидные пленки могут возникать на серебряных деталях, если они находятся в замкнутом объеме с материалами органического происхождения, содержащими сернистые соединения (резины, компаунды, пластмассы и др.).

Сульфидные пленки серебра наряду с ионной проводимостью, подтверждающейся выделением металлического серебра при пропускании постоянного электрического тока, обладают ярко выраженной фотоэлектрической проводимостью; с увеличением яркости освещения сопротивление слоя сульфида серебра значительно уменьшается. Такое непостоянство электрической проводимости сульфидных пленок в зависимости от внешних условий может привести к непостоянству переходного сопротивления серебряных контактов, а в отдельных случаях (малая контактная нагрузка, малый рабочий ток) — к нарушению проводимости контакта. Потускнение серебра под действием сероводорода — серьезный недостаток серебра, который следует учитывать при использовании серебряных покрытий для деталей электрических контактов. Другим недостатком серебра, как контактного материала, являются низкая твердость и износостойкость, свариваемость при коммутации уже небольших и особенно больших токов, приводящая к переносу металла с одного участка поверхности на другой, образованию наплывов и тем самым нарушению контакта.

Для улучшения механических и коррозионных свойств серебра используют легирование его другими металлами (Sb, Pb, Cd и др.), нанесение пассивирующих пленок химическим и электрохимическим методами, нанесение тонких слоев более благородных металлов.

Серебро — хороший антифрикционный материал в атмосфере, вакууме, инертных и некоторых агрессивных средах.

Перечисленные выше свойства серебра определяют области применения серебряных покрытий. Для повышения поверхностной электрической проводимости и максимального снижения переходного сопротивления серебрению подвергают токонесущие детали радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры, в том числе приборов СВЧ. Благодаря высокой отражательной способности серебряные покрытия широко используют в производстве автомобильных фар и прожекторов, а благодаря красивому внешнему виду — для декоративных целей в часовой, ювелирной и легкой промышленности.

Высокая химическая устойчивость серебра к щелочам и органическим кислотам обусловила применение серебряных покрытий для защиты химических аппаратов и приборов.

Как антифрикционный материал серебро используется для покрытия трущихся поверхностей подшипников скольжения и качения.

Выбор толщины серебряных покрытий регламентируется государственными и отраслевыми стандартами в зависимости от назначения и материала детали, а также условий эксплуатации.

Как правило, серебрению подвергают детали из меди и ее сплавов.

Толщина серебряного покрытия при защитно-декоративной отделке ювелирных изделий колеблется от 6 до 24 мкм, деталей часов — от 0,05 до 1,5 мкм.

Для повышения поверхностной электрической проводимости деталей радиоэлектронной аппаратуры в зависимости от условий эксплуатации используют серебряные покрытия толщиной от 2 до 21 мкм.

При выборе серебряного покрытия для деталей электрических контактов учитывают следующее. Наряду с электрической проводимостью металлов при работе контактов большое значение имеет переходное сопротивление, которое складывается из двух величин: сопротивления, обусловленного наличием на контактах поверхностных пленок (оксидных, сульфидных и др.), и сопротивления, существующего между поверхностями контактов и обусловленного микрошероховатостями. Величины этих сопротивлений зависят от контактного давления и токовой нагрузки (уменьшаются с ростом контактного давления и токовой нагрузки). Серебряные покрытия обладают самым низким переходным сопротивлением, но не обеспечивают его постоянства при малых токах и малых контактных давлениях вследствие склонности серебра к потускнению. Переходное сопротивление точечных серебряных контактов (сила тока 0,5 А) до и после испытаний в течение трех суток над парами 5 %-ного раствора сульфида натрия:

Контактное давление, кПа . . .	49	98	245	490	980
Переходное сопротивление, мОм:					
до испытаний	7,3	7,2	7,1	7,1	7,0
после испытаний	50,0	41,0	30,0	15,0	9,4

Вследствие образований на серебре в атмосфере сероводорода сульфидной пленки переходное сопротивление серебра резко возрастает (в 5—7 раз) при малых контактных давлениях 49—98 кПа и только при контактном давлении 980 кПа изменяется незначительно — происходит продавливание сульфидной пленки. Переходное сопротивление электрических контактов зависит также от величины токовой нагрузки. Так, при уменьшении силы тока с 0,5 до 0,02 А переходное сопротивление точечных серебряных контактов при контактном давлении 49 кПа после испытаний в атмосфере сероводорода возрастает с 0,05 до 1,4 Ом (в 28 раз).

В связи с вышесказанным не рекомендуется применять се-

ребряные покрытия при малых токовых нагрузках (от 5 мкА до 100 мА) и малых контактных давлениях (10—100 кПа). Для деталей электрических контактов, подвергающихся периодическому трению при средних токовых нагрузках (0,15—1 А) и контактных давлениях (150—300 кПа), используют серебряные покрытия толщиной 6—9 мкм; для деталей контактов, подвергающихся постоянному трению при силе тока 0,15—1 А и контактном давлении 150—500 кПа, применяют серебряные покрытия толщиной 15 мкм и покрытия из сплава серебро—сурьма толщиной 12 мкм.

5.9.2. КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В большинстве случаев серебрение производят в электролитах на основе комплексных соединений серебра (табл. 5.43), так как из растворов простых солей не удастся получить компактные осадки. Это объясняется незначительной катодной поляризацией и пассивированием серебра при выделении из растворов простых солей.

В табл. 5.43 дана характеристика наиболее широко применяемых соединений серебра.

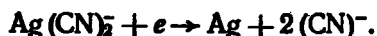
ТАБЛИЦА 5.43
ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА

Комплекс- ный ион	Константа нестойкости	Стационар- ный потен- циал вос- становленни серебра ϕ , В	Комплекс- ный ион	Константа нестойкости	Стационар- ный потен- циал вос- становления серебра ϕ , В
Ag (HN ₃) ₂ ⁺	9,31 · 10 ⁻⁸	+0,32	AgI ₃ ⁻	1,4 · 10 ⁻¹⁴	—0,05; —0,152
AgEdta ³⁻	4,8 · 10 ⁻⁸	—	AgI ₂ ⁻	1,8 · 10 ⁻¹⁴	—
Ag (CNS) ₂	2,7 · 10 ⁻⁸	0; +0,05	Ag (CN) ₂ ⁻	8,0 · 10 ⁻²²	—0,31
Ag (CNS) ₃ ⁻	9,3 · 10 ⁻¹¹	—	Ag (CN) ₃ ⁻	1,6 · 10 ⁻²²	—

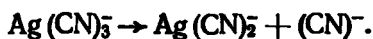
* По отношению к водородному электроду; $t = 25^\circ\text{C}$.

Наибольшей устойчивостью обладают комплексные соединения серебра с цианид-ионом, в растворах которых концентрация ионов серебра ничтожно мала. В результате стационарный потенциал серебра имеет отрицательное значение и выделение серебра сопровождается значительной поляризацией.

Изучение механизма разряда серебра из цианидных электролитов путем поляризационных измерений, изучения емкости двойного электрического слоя и импеданса электрода, а также исследование структуры осадков серебра в зависимости от потенциала электрода показало, что при электроосаждении серебра происходит специфическая адсорбция ионов (CN)⁻ и разряд анионов Ag(CN)₂⁻ с выделением металла по схеме:



При этом на поляризационной кривой выделения серебра (рис. 5.10) до предельного тока различают три участка, которым соответствует различный внешний вид катодных осадков. Первый участок кривой расположен в области потенциалов $-0,25 \dots -0,45$ В, при которых емкость двойного электрического слоя имеет низкие значения и получают гладкие осадки. При потенциалах $-0,45 \dots -0,7$ В (участок II) на поляризационной кривой заметен перегиб; осадки серебра становятся более крупнозернистыми. При еще более отрицательных потенциалах (участок III) осадки становятся шероховатыми. Участки I и II отвечают элементарному акту разряда, в котором участвуют анионы $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. При этом при потенциалах, более отрицательных $-0,7$ В, анионы $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ образуются в результате химической реакции:



Перегиб на кривой при потенциале $-0,45$ В обусловлен малой величиной коэффициента переноса и изменением условий разряда ионов при сдвиге потенциалов в сторону более отрицательных значений, при которых возможна десорбция ионов $(\text{CN})^-$ с поверхности электрода и ускорение разряда на этих местах ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. На участках III и IV вместе с серебром в большей степени выделяется водород по схеме:



Анодный процесс при серебрении в цианидном электролите заключается в растворении серебра, протекающем без заметных затруднений. Анодный выход по току при оптимальных составе электролита и режиме электролиза близок к 100 %. Наибольшее влияние на анодную поляризацию оказывает концентрация свободного цианида калия в электролите: чем выше его концентрация, тем меньше анодная поляризация и тем выше плотность тока, при которой происходит пассивирование анода. В широком диапазоне концентраций свободного цианида калия поляризация носит концентрационный характер. В меньшей степени оказывают влияние на анодный процесс концентрации серебра и карбоната калия. Карбонат калия вызывает значительное торможение анодного процесса растворения серебра при концентрации 80—100 г/л. Нормальному течению анодного процесса благоприятствует повышенное содержание цианида, невысокая концентрация карбонатов и достаточная поверхность анодов; отношение ее к поверхности покрываемых деталей должно быть не менее 1 : 1.

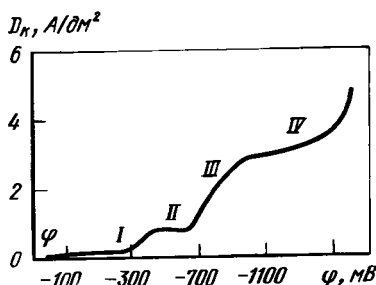
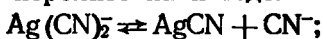


Рис. 5.10. Поляризационная кривая катодного восстановления серебра в цианидном электролите. Состав электролита: 40 г/л Ag; 15 г/л KCN. Температура $18-22^\circ\text{C}$

Помимо цианидных электролитов, в промышленности используются нецианидные электролиты, такие как гексациано-(II)ферратные, роданидные, иодидные, пирофосфатно-аммиачные и др.

Гексациано-(II)ферратный электролит, приготовляемый из хлорида серебра, гексациано-(II)феррата калия и поташа, лишь условно можно считать нецианидным, так как в конечном счете в процессе его приготовления образуется комплексное соединение серебра с цианид-ионом $KAg(CN)_2$. При этом в отличие от цианидного в гексациано-(II)ферратном электролите свободные цианид-ионы отсутствуют или присутствуют в очень небольших количествах (не более 0,5 г/л).

Поэтому кинетика катодных и анодных процессов в этом электролите заметно отличается от цианидного (рис. 5.11). Предложен следующий механизм разряда и растворения серебра в гексациано-(II)ферратном электролите на катоде:



на аноде:

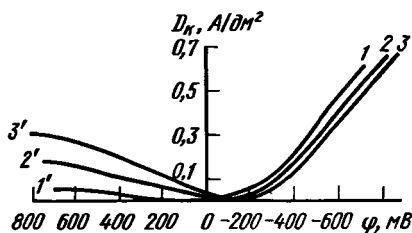
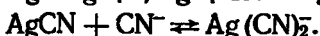
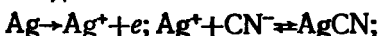


Рис. 5.11. Поляризационные кривые катодного восстановления (1—3) и анодного растворения (1'—3') серебра при 20 °С в гексациано-(II) ферратном электролите состава, г/л:

1, 1' — 15 Ag; 40 $K_4Fe(CN)_6$; 40 K_2CO_3 ; 2, 2' — 15 Ag; 200 $K_4Fe(CN)_6$; 3, 3' — 15 Ag; 200 $K_4Fe(CN)_6$, 2 трилона Б

Из приведенной схемы видно, что восстановление серебра в гексациано-(II)ферратном электролите в отличие от цианидного происходит из простых ионов. Анодный процесс при истощении ионов может идти только до образования соединения $AgCN$, которое покрывает пленкой анод и вызывает его пассивирование. Увеличение концентрации гексациано-(II)феррата калия и добавка трилона Б облегчают анодный процесс (рис. 5.11, кривые 2' и 3') и несколько затрудняют катодный процесс (рис. 5.11, кривые 2 и 3), способствуя получению мелкозернистых осадков.

Введение в гексациано-(II)ферратный электролит роданида калия способствует значительному облегчению анодного процесса и увеличению анодного выхода по току до 100 %.

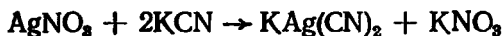
Катодная и анодная поляризация в роданидном, иодидном, пирофосфатноаммиачном электролитах при достаточном количестве лиганда незначительна, так что катодное восстановление и анодное растворение происходят без заметных затруднений при потенциалах, близких к равновесным.

5.9.3. СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Цианидные электролиты

Оснoвные компоненты цианидного электролита серебрения дидианоаргентат калия $KAg(CN)_2$, свободный KCN и K_2CO_3 . При наличии дидианоаргентата (ТУ 6-09-451—75) электролит готовят

растворением навески препарата в водном растворе расчетного количества цианида калия. Отдельно растворяют карбонат калия и добавляют к смеси дицианоаргентата и цианида. При отсутствии соли дицианоаргентата калия электролит готовят из нитрата серебра путем добавления к его раствору при помешивании раствора цианида калия, взятого в количестве, необходимом для образования дицианоаргентата по реакции



и обеспечения свободного цианида калия в соответствии с рецептурой электролита. Существует много различных составов цианидных электролитов серебрения, состав некоторых из них приведен в табл. 5.44. Из электролита № 1 получают светлые матовые и полублестящие покрытия. Для получения блестящих серебряных покрытий рекомендованы электролиты с добавками (№ 2 и 3). Электролиты № 1 и 3 соответствуют ГОСТ 9.305—84.

ТАБЛИЦА 5.44

СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СЕРЕБРЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения *	Электролит		
	№ 1 **	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
калия дицианоаргентат (в пересчете на металлическое серебро)	20—30	45—60	35—40
калия цианид (свободный)	20—40	90—100	140—160
калия карбонат	20—30	50—60	—
каптакс	—	0,25—0,50	—
селен металлический	—	—	0,03—0,05
диспергатор НФ-Б (в пересчете на сухое вещество)	—	—	0,080—0,125
этамон ДС	—	—	~0,4
Режим осаждения:			
температура, °С	18—25	18—25	18—25
катодная плотность тока, А/дм² . .	0,3—1,5	2—3	1—1,5
скорость осаждения, мкм/мин . .	0,15—0,75	1—2	0,5—0,75

* Соотношение анодной и катодной поверхностей 1 : 1 или 2 : 1. ** При плотности тока выше 1 А/дм² обработку производят с реверсированием тока $\tau_{\text{н}} : \tau_{\text{д}} = 10 : 1$.

Выход по току в цианидных электролитах серебрения близок к 100 %.

Микротвердость серебряных покрытий, полученных из электролита № 1, составляет 686—882 МПа, из электролита № 2 1176—1372 МПа, из электролита № 3 1030—1130 МПа. Микротвердость серебряных покрытий из всех электролитов уменьшается при длительном хранении (на 15—20 % в течение года).

Термическая обработка серебряных изделий при температуре 100—200 °С в течение 1 ч также приводит к уменьшению твердости на 15—20 % вследствие рекристаллизации серебра.

Серебрению подвергают, как правило, детали из меди и ее сплавов. Для предотвращения контактного вытеснения серебра в момент загрузки деталей и тем самым улучшения сцепления серебряного покрытия с основным металлом производят предварительное серебрение в электролите с малым содержанием серебра и большим содержанием цианида. Ниже приводится состав электролита предварительного серебрения, рекомендуемый ГОСТ 9.305—84:

Состав, г/л:	
серебра металлического	1—3
калия карбонат	20—30
калия цианид	70—90
Режим осаждения:	
температура, °С	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	2
продолжительность обработки, мин	1—3

Нецианидные электролиты

Составы нецианидных электролитов серебрения и режимы электролиза приведены в табл. 5.45, из них только электролиты № 1 и 2 получили промышленное применение.

ТАБЛИЦА 5.45

СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ НЕЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СЕРЕБРЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
серебра нитрат (в пересчете на металл)	25—30	—	25—30	50—60
калия дигианоаргентат (в пересчете на металлическое серебро)	—	40—50	—	—
калия гексациано-(II) феррат	50—80	—	—	—
калия роданид	120—150	200—250	250—300	—
калия карбонат	25—30	20—40	—	—
калия гидрид	—	—	—	400—450
желатин	—	—	—	3—4
препарат ОС-20	—	—	5—10	—
натрия сульфит	—	—	—	1—2
рН	—	9—10	—	—
Режим осаждения:				
температура, °С	18—25	18—25	18—25	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	0,3—0,5	1—2	0,5—0,7	0,15—0,25
скорость осаждения, мкм/мин	0,15—0,25	0,5—1,0	0,25—0,35	0,07—0,12

Электролит № 3 благодаря своей нейтральности рекомендуется для покрытия печатных плат, деталей из пластмасс, керамики.

Электрическая проводимость серебряных покрытий, полученных из электролитов различных типов, различна и составляет для цианидного и гексациано-(II)ферратного электролитов (61 — 65) · 10⁸ См/м, роданидного (52 — 57) · 10⁸ См/м, иодидного (47 — 51) · 10⁸ См/м, пирофосфатного (37 — 45) · 10⁸ См/м. Это связано с различным содержанием примесей металлоидов за счет соосаждения анионов лигандов. Серебряные покрытия из цианидного и гексациано-(II)ферратного электролитов содержат 0,025—0,035 % С, из роданидного 0,05—0,08 % S, из иодидного 0,01—0,2 % I, из пирофосфатного 0,055—0,010 % Р. Микротвердость серебряных покрытий из цианидного, гексациано-(II)ферратного и иодидного электролитов примерно одинакова и несколько ниже из роданидного и пирофосфатного электролитов.

5.9.4. ЗАЩИТА СЕРЕБРА ОТ ПОТУСКНЕНИЯ

Применяют следующие способы повышения стойкости серебряных покрытий к потускнению:

- нанесение пассивирующих пленок химическим и электрохимическим методами (см. раздел 11);
- консервация смазками и нанесение лаковых покрытий;
- нанесение тонких слоев более благородных металлов;
- электроосаждение сплавов серебра.

В некоторых случаях для предохранения серебра от потускнения серебряные детали подвергают консервации смазками на период хранения с последующей отмывкой или окунают в раствор 200—400 г канифоли в 400—600 г этилового спирта, способствующий также пайке изделий.

На серебряные детали электрических контактов, подвергающихся трению, с целью защиты серебра от потускнения либо наносят слой палладия толщиной 1—2 мкм или родия толщиной 0,5 мкм, либо используют вместо серебряных покрытий покрытия сплавами серебра с палладием (40—50 % Pd), платиной (40—50 % Pt) и другими металлами.

Образование на поверхности серебра сульфидной пленки происходит неравномерно и изделие приобретает грязный нетоварный вид, поэтому иногда заранее производят оксидирование серебра в водном растворе сернистых соединений:

Состав, г/л:

натрия сульфид	25—30
натрия сульфит	15—20
кислота серная	3—5
ацетон	3—5

Режим осаждения:

температура, °С	18—25
плотность тока, А/дм ²	0,05—0,2
продолжительность обработки, мин	3—5

катоды	Коррозион- нотойкая сталь
толщина пленки, мкм	1
Цвет	От стального до черного

Декоративное чернение поверхности серебряных деталей под старое серебро производят погружением на 2—3 мин в раствор серной печени концентрацией 20—30 г/л при температуре 60—70 °С. Высохшую темную пленку слегка крацуют латунными щетками до просветления металла на выпуклых участках. Серную печень готовят сплавлением одной части серы с двумя частями поташа в течение 15—20 мин.

5.9.5. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ВАНН СЕРЕБРЕНИЯ

Корректирование и очистка электролитов

При использовании растворимых серебряных анодов, поддержании необходимого соотношения анодной и катодной поверхностей и концентрации лиганда содержание серебра в электролите, как правило, находится в заданных пределах; при применении нерастворимых анодов необходимо периодически добавлять серебро в виде комплексных соединений; другие компоненты вводят периодически по результатам анализа.

Очистку электролита производят:

от механических примесей — периодической фильтрацией; для электролитов блестящего серебрения рекомендуется непрерывная фильтрация;

— от примесей органического происхождения — обработкой активированным углем марки БАУ в количестве 5—10 г/л при помешивании в течение 1 ч с последующей фильтрацией через бумажный фильтр;

— от примесей меди — проработкой при малых плотностях тока (0,05—0,075 А/дм²);

— от избытка карбонатов — вымораживанием электролита или обработкой хлоридом бария.

Неполадки и способы устранения

Основные неполадки при эксплуатации цианидных электролитов серебрения:

Характеристика неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Вздутие, отслаивание покрытия при выгрузке из ванны, нагревании или полировании	1. Плохая подготовка перед покрытием. 2. Низкая концентрация свободного цианида калия в электролите	1. Проверить состав обезжиривающего раствора и режим и откорректировать их. 2. Повысить концентрацию цианида калия по данным анализа

Характеристика неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Серебряные покрытия темные и пятнистые. Аноды покрыты темным налетом	Низкая концентрация свободного цианида калия в электролите	Повысить концентрацию свободного цианида калия по данным анализа
Темные пятна на поверхности серебряных деталей. Аноды светлые	Загрязнение электролита анодным шлаком или ионами меди, цинка	Отфильтровать электролит. Ввести добавку NH_4OH или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в количестве 0,5—1 г/л. При необходимости проработать ванну при катодной плотности тока 0,05—0,075 А/дм ²
Питтинг	Загрязнение электролита примесями органического происхождения	Обработать электролит углем и отфильтровать

5.9.6. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СЕРЕБРА

Для повышения твердости, износостойкости и стойкости к потускнению серебряных покрытий в последние годы все шире используют электроосаждение сплавов на его основе. В табл. 5.46 приведены механические и электрические свойства покрытий серебром и его сплавами.

ТАБЛИЦА 5.46
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРОМ
И ЕГО СПЛАВАМИ

Электроосажденный металл или сплав	Микротвердость, МПа	Износостойкость при истирании по никелю	Удельное электрическое сопротивление $\times 10^8$, Ом·м
Ag	690—880	1 *	1,55
Ag—Cd (30—55 % Cd)	1760—1960	6—8	8,18—10,00
Ag—Sb (2—2,5 % Sb)	980—1000	15—20	3,28
Ag—Pd (3—5 % Pd)	1270—1670	5—6	3,78
Ag—Pd (15—25 % Pd)	2060—2160	20	5,77
Ag—Pd (40—50 % Pd)	2250—2350	50	10,10
Ag—Cu (5—8 % Cu)	1190—1320	5	2,80
Ag—Ni (3—5 % Ni)	1470—1640	15—20	20—40
Ag—Co (6—9 % Co)	1080—1190	10—15	2,5
Ag—Pt (4—4,5 % Pt)	1190—1370	4—5	14—22
Ag—In (4—5 % In)	2225—2270	—	4,0
Ag—Bi (2,5 % Bi)	1860	3—4	6,7
Ag—Sn (3—5 % Sn)	1860—1960	7—9	11—18

* Износостойкость серебра условно принята равной единице.

Легирование почти всеми металлами приводит не только к повышению твердости, износостойкости серебра, но и в большей или меньшей мере к повышению удельного электрического сопротивления. Для покрытия деталей электрических контактов используют сплавы серебра с сурьмой, палладием, медью; в качестве антифрикционных покрытий — сплавы серебро—свинец, серебро—таллий, серебро—индий.

Легирование серебра другими металлами в большинстве случаев не приводит к повышению защитных свойств его в атмосфере сероводорода. В случае легирования серебра кадмием достигается стойкость к потускнению при содержании кадмия 75 %, но при этом резко ухудшаются механические и электрические свойства. И только при легировании серебра благородными металлами (65—75 % Au; 40—50 % Pd; 40—50 % Pt) удается получить сплавы, обладающие высокой твердостью и износостойкостью, сравнительно небольшим и постоянным переходным сопротивлением, устойчивые к потускнению.

Для электроосаждения сплавов серебра используют, как правило, цианидные электролиты, реже смешанные и на основе других комплексных соединений серебра и легирующих металлов.

Покрытие сплавом серебро—кадмий

Для осаждения сплава серебро—кадмий, содержащего 30 % Cd, рекомендуется следующий электролит:

Состав, г/л:

калия дидианоаргентат (в пересчете на металлическое серебро)	8—10
калия тетрацианокадмат (в пересчете на металлический кадмий)	30—40
калия цианид (свободный)	30—40
натрия сульфат	30—50
никеля сульфат	3—5
сульфированное касторовое масло	6—10

Режим осаждения:

плотность тока, А/дм ²	1
температура, °С	18—25
Катодный выход по току, %	85—90
Аноды сплав серебро—кадмий (30 % Cd)	Ag+30% Cd

Покрытие сплавом серебро—сурьма

Для осаждения сплава серебро—сурьма, содержащего 2—2,5 % Sb, рекомендуется следующий электролит:

Состав, г/л:

калия дидианоаргентат (в пересчете на металлическое серебро)	28—30
калий—сурьма тартрат (в пересчете на металлическую сурьму)	2—5
калия цианид (свободный)	18—20
калия карбонат	25—30
сегнетова соль	40—60
едкое кали	3

Режим осаждения:

температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	0,25—0,50
Катодный выход по току, %	80—90
Аноды	Ag

Легирование серебра сурьмой, помимо повышения его износостойкости, устраняет налипание и наплывы, свойственные чистому серебру.

Покрывание сплавом серебро—палладий

Оптимальный цианидный электролит для осаждения сплава с 3—5 % Pd следующий:

Состав, г/л:

серебро (в пересчете на металл)	17
палладий (в пересчете на металл)	5
калия цианид (свободный)	75
калия карбонат	20

Режим осаждения:

температура электролита, °C	18—25
плотность тока, А/дм ²	1

Для осаждения сплава серебро—палладий с содержанием 15—50 % Pd может быть использован аммиачно-трилонатный электролит с катодным выходом по току 90—95 %:

Состав, г/л:

диаминогидроксид серебра (в пересчете на металл)	2—3
тетрааминогидроксид палладия	18—25
трилон Б	40—50
аммония карбонат	10—20
аммиак (свободный)	3—7
pH	9—9,5

Режим осаждения *:

температура, °C	20—35
плотность тока, А/дм ² , для сплавов:	
15—25 % Pd	0,07—0,15
40—50 % Pd	0,2—0,5

* Аноды — при осаждении сплавов с 15—25 % Pd растворимые, из сплава того же состава; при более высоком содержании палладия — нерастворимые, из палладия или платины.

Аминогидроксиды серебра и палладия готовят растворением свежесосажденных отмытых декантацией от ионов NO₃⁻ и Cl⁻ гидроксидов серебра и палладия в 25 %-ном растворе аммиака при комнатной температуре в случае серебра и при температуре 80—100 °C в случае палладия до получения раствора соломенно-желтого цвета.

Покрывание сплавом серебро—медь

Для осаждения сплава серебро—медь с содержанием 5—8 % Cu рекомендуется цианидный электролит с катодным выходом по току 95 %:

Состав, г/л:	
серебро	50
медь	40
калия цианид (свободный)	50—70
калия карбонат	20
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
плотность тока, А/дм ²	0,5—1,0

Покрывание сплавами серебро—никель и серебро—кобальт

Добавка уже небольших количеств (0,5—1 г/л) никеля или кобальта в виде $K_2Ni(CN)_4$ или $K_2Co(CN)_6$ в цианидный электролит серебрения заметно повышает его микротвердость и износостойкость серебра без заметного ухудшения электрических свойств. При этом содержание никеля и кобальта не превышает сотых—десятых долей процента.

Для получения сплава серебро—никель с 3—5 % Ni рекомендуется цианидно-пирофосфатный электролит с катодным выходом по току 70 %:

Состав, г/л:	
серебро	3
никель	3
калия пирофосфат (свободный)	100
Режим осаждения:	
плотность тока, А/дм ²	0,3
температура, °C	18—25

Рекомендуется интенсивное перемешивание электролита.

Для получения сплава серебро—кобальт с 6—9 % Co можно рекомендовать также цианидно-пирофосфатный электролит с катодным выходом по току 40—50 %:

Состав, г/л:	
серебро	1
кобальт	5
калия пирофосфат (свободный)	100
Режим электролиза:	
плотность тока, А/дм ²	0,4
температура электролита, °C	40—45

Рекомендуется интенсивное перемешивание.

Покрывание сплавом серебро—платина

Для осаждения сплава с содержанием 4—4,5 % Pt используют цианидный электролит:

Состав, г/л:	
платина	35
серебро	5
калия цианид	70
Режим осаждения:	
температура электролита, °C	20—22
плотность тока, А/дм ²	1

Покрывание сплавами серебро—свинец, серебро—висмут, серебро—индий

Перспективными являются сплавы Ag—Pb, Ag—Bi и Ag—In, которые можно применять как антифрикционные при относительно тяжелых условиях работы подшипников (большая частота вращения вала, высокие удельные давления).

Для осаждения сплава серебра с 0,4—3 % Pb применяют цианидный электролит, в который вводят свинец в виде ацетата:

Состав, г/л:	
серебро	26—30
свинец	1—5
калия цианид (свободный)	15—20
сегнетова соль	40
едкое кали	3
Режим осаждения:	
температура электролита, °C	18—25
плотность тока, А/дм ²	0,5

Широко используется также саморегулирующийся электролит состава: 2—5 г/л ацетата свинца основного, 20—25 г/л хлорида серебра, 120—150 г/л калия гексациано-(II)феррата, 20—60 г/л карбоната калия (температура 15—25 °C, плотность тока 0,3—0,5 А/дм², аноды серебряные). Избыток соли свинца находится в осадке и по мере разряда ионов свинца переходит в раствор. Электролиз проводят при асимметричном токе, причем плотность переменного тока равна 0,3—0,6 А/дм². С повышением переменной составляющей и содержания карбоната калия содержание свинца в сплаве увеличивается.

Для осаждения сплава серебро—висмут с содержанием 1—2,5 % Bi в гексациано-(II)ферратный электролит серебрения вводят висмут в виде комплексного соединения с пирофосфатом:

Состав, г/л:	
серебро	20—25
висмут	2—5
калия гексациано-(II) феррат	60
калия роданид (свободный)	60—70
калия пирофосфат (свободный)	200
декстрин	10
pH	8,5—9
Режим осаждения:	
температура электролита, °C	20
плотность тока, А/дм ²	0,3—0,5

Для осаждения сплава серебро—индий с содержанием 4—5 % In рекомендуется цианидный электролит:

Состав, г/л:	
серебро	5
индий	18
калия цианид (свободный)	50
глюкоза	40
Режим осаждения:	
температура электролита, °C	18—25
плотность тока, А/дм ²	0,2

5.10. ЗОЛОЧЕНИЕ

5.10.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ

Золото — ковкий пластичный металл желтого цвета с атомной массой 197, валентностью 1 и 3, плотностью 19,3. Температура плавления 1063 °С, удельное электрическое сопротивление $0,022 \times 10^{-8}$ мкОм·м. Стандартный потенциал золота по отношению к его одновалентным ионам равен +1,7 В, по отношению к его трехвалентным ионам +1,5 В.

Покрытия золотом занимают особое место среди покрытий благородными металлами. Эти покрытия имеют красивый внешний вид, обладают высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, не тускнеют в атмосфере сероводорода, отличаются высокой и постоянной отражательной способностью и поэтому издавна широко применяются для защитно-декоративной отделки изделий в ювелирной и часовой промышленности. Легирование золота другими металлами позволяет в широкой гамме изменять цвет покрытия от белого до красного, включая цветовые оттенки: бледно-желтый, желтый, зеленый, оранжевый, розовый и др. Кроме того, золотые покрытия наряду с высокой химической стойкостью обладают достаточно высокой электро- и теплопроводностью, низким и стабильным во времени переходным сопротивлением и потому широко применяются в электронной промышленности для изготовления разрывных и скользящих слабых контактов, работающих при малых токах (от 5 мкА до 100 мА) и малых контактных давлениях ~ 10 —100 кПа; в производстве печатных плат и др.

К недостаткам покрытий золотом относится их низкая твердость и малая износостойкость. Твердость металлургического золота 568 МПа, а электроосажденного из цианидного электролита 833—980 МПа. Для повышения твердости и износостойкости золотых покрытий для деталей электрических контактов в электролиты золочения вводят добавки солей никеля или кобальта в количествах, необходимых для соосаждения десятых долей процента (0,1—0,9 %) указанных металлов. Такая присадка никеля или кобальта повышает твердость золотых покрытий в 2—2,5 раза, износостойкость в 3—10 раз; при этом также повышается в 2—3 раза переходное сопротивление при малых контактных давлениях.

С целью экономии золота, а также повышения износостойкости и расширения цветовой гаммы золотых покрытий для защитно-декоративной отделки деталей в ювелирной и часовой промышленности используют сплавы золота с медью, никелем, кобальтом, серебром и другими металлами. Содержание легирующих компонентов может колебаться от 1,5 до 25 %. Свойства таких покрытий приведены в табл. 5.47.

Покрытия сплавами золота с серебром применяют также в производстве печатных схем, а покрытия сплавами

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Вид электроосаждаемого покрытия или сплава	Содержание золота в сплаве, %		Проба	Цвет
	номинальное	предельное отклонение		наименование цвета
Золото	100	—	—	Желтый
Золото—серебро . .	75,0	$\pm 2,5$	750	Зелено-желтый
Золото—медь—кадмий	75,0	$\pm 5,0$	750	Розовый
Золото—медь	85,0	$\pm 5,0$	850	Ярко-розовый
	90,0	$\pm 5,0$	900	—
Золото—никель . .	87,5	$\pm 2,5$	875	Светло-серый
	94,0	$\pm 1,0$	940	Серо-розовый
	96,5	$\pm 0,5$	965	Желтый
Золото—нидний . . .	96,0	$\pm 1,0$	960	Лимонно-желтый
Золото—кобальт . .	98,5	$\pm 1,0$	985	Оранжево-желтый

* Цветовые характеристики определены на автоматическом фотометре РФС-3 геометрической освещенности и наблюдении $D/8^\circ$.

золота с медью и никелем — для деталей электрических контактов.

Покрытия золотом и его сплавами, как правило, наносят на медь и ее сплавы, реже на серебро, коррозионностойкую сталь, железоникелевые и алюминиевые сплавы. Для предотвращения диффузии меди и цинка из латунных деталей в золотое покрытие, особенно при работе изделий при повышенных температурах, используют подслои никеля толщиной 3—9 мкм. Использование серебряного подслоя перед волочением часто неоправданно, так как золотые покрытия при толщине до 9 мкм пористы и возможна коррозия серебряного подслоя, вызывающая повышение переходного сопротивления контактов.

Для повышения тепло- и электропроводности, а также сохранения стабильного переходного сопротивления деталей радиоэлектронной аппаратуры в зависимости от условий эксплуатации используют золотые покрытия толщиной 1—15 мкм.

Толщина золотого покрытия для защитно-декоративной отделки ювелирных изделий из серебра колеблется от 0,25 до 2 мкм, а изделий из медных сплавов — от 0,5 до 1 мкм; для тех же целей толщина покрытия сплавами золота по серебру составляет 0,25—10 мкм, по медным сплавам 0,25—2 мкм.

В часовой промышленности толщина покрытия сплавами золота в зависимости от назначения детали и условий эксплуатации колеблется от 0,15 до 10 мкм.

ЗОЛОТОМ И ЕГО СПЛАВАМИ

покрытия *		спектральный коэффициент отражения $\rho(\lambda)$	Микротвер- дость, МПа	Удельное электриче- ское сопро- тивление, мкОм·м
координаты цветности				
x	y			
—	—	—	730—980	3,40
0,359	0,390	0,78	—	11,54
0,363	0,370	0,69	3725—4600	—
0,372	0,365	0,62	2450—2550	—
—	—	—	2060—2450	15,70
0,337	0,353	0,62	3430—3820	40,00
0,348	0,365	0,64	2550—2940	—
0,363	0,375	0,62	1960—2160	15,00
0,382	0,397	0,69	2340—2450	—
0,388	0,389	0,55	1190—1570	4,00

фирмы «Opton» (ФРГ) при стандартном источнике D_{55} с учетом зеркальной составляющей с

5.10.2. КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Электроосаждение золота и его сплавов проводят в цианидных и нецианидных электролитах. Цианидные электролиты золочения делятся на три группы: щелочные, нейтральные и кислые.

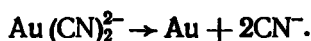
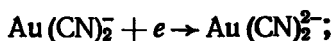
Золото в цианидных электролитах может находиться в форме двух комплексных анионов: одновалентное в виде $Au(CN)_2^-$ и трехвалентное в виде $Au(CN)_4^-$. При анодном растворении металлического золота в цианиде калия образуется только комплексное соединение золота дицианоаурат калия $KAu(CN)_2$; в случае приготовления из гомогенного золота или золотохлористоводородной кислоты, помимо комплексного соединения одновалентного золота, может образовываться также комплексное соединение трехвалентного золота.

Дицианоаурат калия выпускается химической промышленностью по ГОСТ 20573—75 и является основным компонентом для приготовления цианидных электролитов золочения. Цианидный щелочной электролит ($pH = 11 \div 11,5$), помимо дицианоаурата калия, содержит свободный цианид калия и электропроводную добавку (карбонаты, фосфаты).

Кривая катодной поляризации при восстановлении золота в цианидном электролите имеет пять участков ($I-V$), на первых двух участках кривой при потенциалах от $-0,4$ до $-0,6$ В в элементарном разряде участвуют соединения типа $AuCN$ или $Au_2(CN)_2$.

(рис. 5.12). На третьем и четвертом участках при потенциалах от $-0,7$ до $-0,9$ В происходит разряд анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$; на пятом участке протекает процесс выделения водорода и разряд $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ на предельном токе (см. рис. 5.12).

По некоторым данным, более вероятной является адсорбция аниона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, ориентирующегося, как диполь, положительным концом к катоду, что и облегчает его разряд по схеме:



Механизм катодного восстановления золота в кислых электролитах, содержащих, помимо дицианоаурата калия, цитраты и (или) фосфаты, мало чем отличается от механизма его восстановления в щелочном цианидном электролите. Объясняется это тем, что хотя в кислых электролитах и отсутствует свободный цианид из-за большой прочности комплексного соединения одновалентного золота с цианид-ионами оно не претерпевает изменений при добавлении значительных количеств дополнительных лигандов.

Анодное растворение золота в щелочном цианидном электролите при концентрации цианида калия $10-30$ г/л и анодной плотности тока $0,2-0,3$ А/дм² происходит со 100% -ным выходом по току.

При уменьшении концентрации цианида калия ниже 10 г/л и увеличении анодной плотности тока выше $0,3$ А/дм² золотой анод пассивируется и анодный выход по току падает. Пассивирование золотого анода вызывает также присутствие в электролите ионов натрия.

В кислых цианидно-цитратных электролитах золотые аноды очень быстро переходят в пассивное состояние и ведут себя практически как нерастворимые; обычно в этих электролитах используют нерастворимые аноды из платины, платинированного титана, реже оксидно-рутениевые и из коррозионностойкой стали. При малых плотностях тока весь анодный ток на платиновых и золотых анодах затрачивается на окисление цитрат-ионов, которое начинается на платиновых анодах при потенциале $0,7$ В, достигая предельной скорости при $1,1$ В; около $1,6$ В на платине начи-

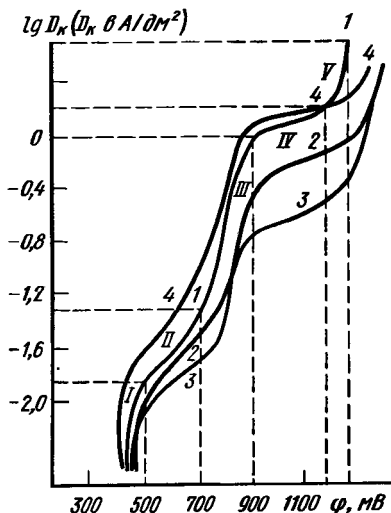


Рис. 5.12. Влияние разбавления электролита (г/л) на катодную поляризацию:

1 — основной раствор — 34Au , 10KCN , $34\text{K}_2\text{CO}_3$; 2 — двукратное разбавление; 3 — пятикратное разбавление; 4 — 30Au , $4,3\text{KCN}$, $30\text{K}_2\text{CO}_3$.

нается выделение кислорода и окисление Au(I) до Au(III) (рис. 5.13). При применении золотых анодов наблюдается торможение всех парциальных анодных процессов, однако частичное растворение золотых анодов и неудобство их использования в производстве делают предпочтительными при золочении в цианидно-цитратных электролитах аноды из платины или платинированного титана. В случае использования анодов из коррозионностойкой стали облегчается окисление цитратов, кроме того, происходит их частичное растворение, вызывающее загрязнение электролита, поэтому использование таких анодов нецелесообразно.

Процессы окисления ионов золота Au(I) в Au(III) и лимонной кислоты являются нежелательными, и при золочении стремятся свести их к минимуму. Окисление ионов золота приводит к падению катодного выхода по току. Окисление лимонной кислоты сопровождается образованием взвешенных в растворе белых хлопьевидных продуктов окисления, которые, включаясь в катодный осадок, ухудшают его свойства. Из-за несоответствия катодных и анодных выходов по току в ходе эксплуатации электролит подщелачивается. Для поддержания постоянного значения pH добавляют, как правило, лимонную кислоту. По мере накопления лимонной кислоты и продуктов ее окисления раствор густеет, что затрудняет его использование и приводит к сокращению срока службы электролита. Для ограничения скорости побочных анодных процессов рекомендуется поддерживать соотношение анодной и катодной поверхностей в пределах от 4 : 1 до 10 : 1.

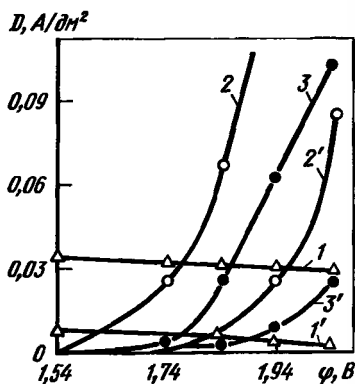


Рис. 5.13. Парциальные анодные поляризационные кривые на платиновых (1—3) и золотых (1'—3') анодах. Состав электролита, г/л: 2,5 золота (в виде дицианаурата); 80 лимонной кислоты; pH 6,0. Парциальные процессы:

1, 1' — окисление лимонной кислоты; 2, 2' — выделение кислорода; 3, 3' — переход Au(I) в Au(III)

5.10.3. СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Цианидные электролиты золочения

Существует много различных составов цианидных электролитов золочения (табл. 5.48). Электролиты № 1 и 3 соответствуют ГОСТ 9.305—84, электролит № 4 рекомендуется для покрытия печатных плат, а № 5 — для получения твердых покрытий.

Для приготовления электролитов используют калия дицианаурат, выпускаемый химической промышленностью по ГОСТ 20573—75. При приготовлении щелочного цианидного

СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЗОЛОЧЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав, г/л:					
калия-дициано-(I)-аурат (в пересчете на металличе- ское золото)	4—10	8—10	8—12	10—12	8—10
калия цианид (свободный) кислота лимонная	10—20	—	—	—	—
калия цитрат	—	30—40	50—140	8—10	30—40
калии гидрофосфат	—	30—40	—	—	30—40
калия дигидрофосфат	—	—	—	10—12	—
никеля сульфат	—	—	—	25—50	—
или кобальта сульфат	—	—	—	—	1—3
pH	11—12	4,5—5,0	3,5—5,0	6—7	1—2
Режим осаждения:					
температура, °C	18—65	35—45	30—60	60—65	35—45
плотность тока, А/дм ²	0,1—0,5	0,3—0,7	0,3—1,5	0,3—0,5	0,5—0,7
скорость осаждения, мкм/мин	0,03— 0,13	0,06— 0,13	0,13— 0,25	0,06— 0,13	0,06— 0,13

электролита в раствор, содержащий расчетное количество цианида калия, добавляют при помешивании соль золота.

Для приготовления нейтральных и кислых цианидно-цитратных электролитов растворяют расчетное количество лимонной кислоты и (или) цитрата калия; при необходимости корректируют pH до рабочих значений, добавляя концентрированный раствор едкого кали; в полученный раствор при необходимости вводят при помешивании необходимое количество растворенного в воде сульфата никеля (или сульфата кобальта), а затем добавляют расчетное количество золота в виде раствора дицианоаурата. В качестве анодов используют золото марки 999,9, платину или платинированный титан. Соотношение анодной и катодной поверхностей — не менее 2 : 1, лучше 4 : 1. В щелочных цианидных электролитах, содержащих свободный цианид калия, катодный выход по току в зависимости от его плотности колеблется от 60 до 80 %; в цитратно-цианидных электролитах катодный выход по току несколько ниже (40—60 %), но выше допустимая плотность тока (см. табл. 5.48).

Из щелочных цианидных электролитов осаждаются матовые осадки с крупнозернистой структурой, из цианидно-цитратных электролитов получают мелкозернистые полублестящие и блестящие (в случае добавок никеля или кобальта) осадки.

Микротвердость золотых покрытий, полученных из электролитов № 1—4, примерно одинакова и составляет 730—980 МПа, из электролита № 5 1190 — 1960 МПа. Золотые покрытия, так же

как и серебряные, подвержены старению с потерей твердости при длительном хранении (на 10 %) и прогреве при 100 °С (на 10 %), 200 °С (на 15 %).

Нецианидные электролиты золочения

Нецианидные электролиты золочения имеют ограниченное применение из-за сложности их приготовления (гексациано-(II)ферратный, сульфитный) и нестабильности работы (этилендиаминовый, сульфитный). Среди них наиболее известен гексациано-(II)ферратный электролит, дающий выход по току 30—40 %.

Состав, г/л:	
хлорид золота (в пересчете на металл)	4—5
калия гексациано-(II) феррат	150—200
калия карбонат	65
калия роданид	100
Режим осаждения:	
температура, °С	55—65
плотность тока, А/дм ²	0,2—0,3
Аноды	Au

Методика приготовления аналогична методике приготовления гексациано-(II)ферратного электролита серебрения.

5.10.4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЗОЛОТА

Для нанесения покрытий сплавами золото—серебро, золото—медь и золото—медь—кадмий используют щелочные и нейтральные цианидные электролиты, содержащие свободный цианид калия; электроосаждение сплавов золота с никелем, индием, кобальтом ведут в кислых цианидно-цитратных электролитах. Составы электролитов и режимы электролиза при нанесении покрытий сплавами золота из щелочных и нейтральных электролитов приведены в табл. 5.49, из кислых — в табл. 5.50.

ТАБЛИЦА 5.49

СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЩЕЛОЧНЫХ ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЗОЛОТА

Состав и режим	Вид и состав сплава				
	Зл-Ср (75)	Зл-Ср (90)	Зл-Ср (95)	Зл-М (85)	Зл-М-Кд (85,18)
Калия дициано-(I)-аурат (в пересчете на золото)	8—10	8—10	8—10	3—4	4,5—5,5
Калия дициано-(I)-аргентат (в пересчете на серебро)	2,5—3,5	0,8—1,2	0,3—0,5	—	—
Калия цианид (свободный)	60—100	60—100	15—25	0,1—0,5	15—25
Никеля сульфат	7—12	—	—	—	—
Калия трициано-(I)-купрат (в пересчете на медь)	—	—	—	6—10	38—42

Состав и режим	Вид и состав сплава				
	Зл-Ср (76)	Зл-Ср (90)	Зл-Ср (95)	Зл-М (95)	Зл-М-Кд (95,18)
Натрия сульфит	—	—	—	5—10	—
Калия тетрациано-(II)-кадмат (в пересчете на кадмий)	—	—	—	—	0,3—0,5
Калия тетрациано-(II)-никелат (в пересчете на никель)	—	—	—	—	0,8—1,0
pH	11—12	11—12	11—12	6,6—7,2	9,7—10,5
Температура, °C	18—25	18—25	50—60	65—80	60—65
Плотность тока, А/дм ²	0,5—0,9	0,6—0,8	0,4—0,6	0,1—0,6	0,8—1,0
Скорость осаждения, мкм/мин	~0,5	~0,5	0,25—0,35	0,09—0,14	0,28—0,31

Примечания: 1. Обработку проводят при движении катодной штанги или вращения подвески со скоростью 0,1—0,15 м/с для сплавов золото — серебро; 0,15—0,30 м/с для сплава золото — медь, 0,04—0,05 м/с для сплава золото — медь — кадмий.
2. Покрытие сплавом золото — серебро наносят по подслою меди, серебра или золота.
3. При обработке насыпью содержание золота в электролите снижают на 30—50 %.

ТАБЛИЦА 5.50

СОСТАВЫ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЗОЛОТА

Состав и режим	Вид и состав сплава					
	Зл-Н (87,5)	Зл-Н (94)		Зл-Н (96,5)	Зл-Ии (96)	Зл-Ко (98,5)
Состав, г/л:						
калия дициано-(I)-аурат (в пересчете на золото)	2,5— 4,0	5—7	5—7	8—10	3,5— 4,5	8—10
никельаммония сульфат (в пересчете на никель) . . .	1,6— 2,0	—	—	—	—	—
калия триполифосфат	70—110	—	—	—	—	—
никеля сульфат (в пересчете на никель)	—	10—13	14—16	11—20	—	—
кислота лимонная	—	80—100	50—70	—	55—60	—
калия цитрат однозамещенный	—	80—100	—	120— 150	—	50—80
калия цитрат	—	—	—	—	55—60	—
трилон Б	—	—	40—60	40—60	—	—
индия сульфат (в пересчете на индий)	—	—	—	—	3,5— 4,5	—

Состав и режим	Вид и состав сплава					
	Зл-Н (87,5)	Зл.Н (94)		Зл-Н (90,5)	Зл-Ии (96)	Зл-Ко (98,5)
кобальта сульфат (в пересчете на кобальт)	—	—	—	—	—	0,1— 1,0
pH	4,5— 4,7	4,1— 4,4	4,1— 4,4	4,4— 4,7	3,4— 3,6	4,5— 5,0
Температура, °С	35—40	40—55	40—55	35—45	25—30	18—30
Плотность тока при вращении подвески, А/дм²	0,6— 0,9	0,5— 1,0	0,5— 1,0	0,5— 1,0	0,8— 1,0	0,5— 1,0
Скорость осаждения, мкм/мин	0,10— 0,13	0,10— 0,12	0,10— 0,12	0,10— 0,13	0,10— 0,13	0,14— 0,20

Примечания: 1. Обработку производят при движении катодной штанги или вращения подвески с линейной скоростью 0,1—0,15 м/с. 2. При обработке насыпью концентрацию золота в электролите снижают на 30—50 %.

В качестве анодов при осаждении сплавов золота из щелочных цианидных электролитов используют коррозионностойкую сталь марки 12Х18Н9Т, из кислых электролитов — платинированный титан. Отношение анодной поверхности к катодной — не менее 2 : 1, лучше 4 : 1.

5.10.5. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ВАНН ЗОЛОЧЕНИЯ

Корректирование и очистка электролитов

При золочении в щелочных цианидных электролитах с растворимыми золотыми анодами корректирование производят периодически по результатам анализа раствором динианоурата калия (100 г/л) и цианида калия (500 г/л); при нанесении покрытий золотом и его сплавами из кислых электролитов корректирование по золоту производят через одну-две загрузки; ежедневно корректируют pH электролита введением лимонной или ортофосфорной кислоты.

При электроосаждении сплава Зл-Н(94) из цианидно-цитратного электролита (см. табл. 5.48, электролит № 2) корректирование по никелю и цитратам производят раствором:

Состав, г/л:	
никеля сульфат	300
лимонная кислота	100
калия цитрат однозамещенный	120
pH	4

Корректирование по никелю, трилону Б, лимонной кислоте цианидноцитратнотрилонатного электролита для осаждения

дения сплава Зл-Н(94) (электролит № 2) производят раствором:

Состав, г/л:	
никеля сульфат	200
трилон Б	50
лимонная кислота	90
pH	4

Электролит для осаждения сплава Зл-М-Кд (75; 18) по меди, кадмию корректируют раствором состава, г/л:

Трицианокупрат (в пересчете на медь)	24
Тетрацианокадмат (в пересчете на кадмий)	5
Калия цианид	15

Очистку электролитов золочения и осаждения сплавов золота от загрязнений и продуктов анодного окисления органических веществ производят по мере необходимости активированным углем марки БАУ ГОСТ 6217—74. Электролит нагревают до 60—70 °С, добавляют уголь из расчета 5—10 г/л и тщательно перемешивают в течение одного-двух часов, затем электролит фильтруют через бумажный фильтр и слой ваты.

Неполадки и способы устранения

Основные неполадки при эксплуатации золочения:

Характеристика неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Красный оттенок золотого покрытия Белый или зеленоватый оттенок покрытия Светлый, бледный оттенок покрытия	Примеси солей меди в электролите Примеси солей серебра в электролите 1. Плотность тока ниже 0,05 А/дм² 2. Низкая концентрация золота в электролите 3. Низкая температура электролита	Проработать электролит То же 1. Повысить плотность тока 2. Повысить концентрацию золота по результатам анализа 3. Подогреть электролит
Темное и рыхлое покрытие Грязно-розовый оттенок покрытия Питтинг	Завышена плотность тока Накопление карбонатов более 90 г/л Загрязнение электролита примесями органического происхождения	Снизить плотность тока Регенерировать соли золота из электролита Обработать электролит углем и отфильтровать

При эксплуатации электролитов для осаждения сплавов, помимо общих основных неполадок, указанных выше, возможны следующие: темный цвет покрытия при низкой концентрации золота и высоком значении pH; матовость покрытия при низкой плотности тока и малом содержании цианидов в электролите для осаждения сплава золото—серебро; при высокой температуре, отклонениях pH в электролитах для осаждения сплавов золото—никель и золото—кобальт.

5.11. ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

5.11.1. ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ

Платина — металл серовато-белого цвета, атомная масса 195,1, валентность 2,4. Плотность платины 21,45, температура плавления 1770 °С. Платина хорошо поддается механической обработке. Твердость платины около 0,4 ГПа, а платиновых покрытий — до 6 ГПа. Удельное электросопротивление платины $0,11 \times 10^{-9}$ мкОм·м.

Платина не окисляется при нагреве до 1100 °С, обладает высокой химической стойкостью, нерастворима в щелочах и минеральных кислотах, растворима лишь в царской водке. Стандартный электродный потенциал платины по отношению к ее двухвалентным ионам +1,28 В.

В жестких условиях эксплуатации платина не должна соприкасаться с углеродистой сталью, цинком, кадмием, магнием, окисленным и неокисленным алюминием из-за значительной коррозии в сопряжениях.

Высокая химическая стойкость платины предопределила применение ее покрытий в промышленности. Платинирование применяют:

- для покрытия емкостей для агрессивных сред;
- при изготовлении нерастворимых анодов для электрометаллургических процессов и для гальванического осаждения металлов (в этом случае платину наносят на титан);
- при изготовлении нерастворимых электродов, эксплуатируемых в очень агрессивных средах (в этом случае платину наносят на тантал);
- для катодной защиты морских кораблей и подводных конструкций (при этом платину наносят на титан);
- для получения металлических зеркал.

Толщина слоя платинового покрытия определяется его назначением и обычно составляет:

- при платинировании титана для нерастворимых анодов 0,13—0,15 мкм;
- при изготовлении металлических зеркал до 15 мкм.

В остальных случаях выбор толщины покрытий определяется агрессивностью среды и может достигать даже 200 мкм.

Применение платиновых покрытий в технике ограничивается высокой стоимостью и дефицитностью платины.

Заменой платиновых покрытий при изготовлении металлических зеркал и отражателей могут служить покрытия палладием, родием и рутением.

Для электроосаждения платины используют кислые и щелочные электролиты (табл. 5.51).

Применяются также сульфатный и хлоридный электролиты для осаждения платины.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛАТИНЫ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Состав электролита и режим осаждения	Электролиты				
	фосфат- ный	диамини- нитрит- ный № 1	диамини- нитрит- ный № 2	щелоч- ной	суль- фаматный
Состав, г/л:					
аммония хлорплатинат . . .	24	—	—	—	—
натрия гидрофосфат . . .	130	—	—	—	—
платины диаминонитрит . . .	—	10	8—10	—	25—30
аммония нитрат	—	100—120	—	—	—
натрия нитрит	—	10—12	—	100—280	—
аммиак	—	50—60	—	10—15	—
ортофосфорная кислота . .	—	—	100—120	—	—
платинохлористоводород- ная кислота (в пересчете на металл)	—	—	—	10	—
сульфаминовая кислота . .	—	—	—	—	100—200
pH	4,8	—	0,8—1,0	7—8	1,1
Режим осаждения:					
температура, °C	60	95—100	15—25	60—70	60—95
катодная плотность тока, А/дм ²	0,4—0,5	8—9	0,5—0,6	2—10	2—6
выход по току, %	75—85	10	30—35	10—16	30—40
толщина покрытия, мкм . .	До 200	1—2	До 15	0,1—1	2—10

Приготовление электролитов. Хлорплатинат аммония или натрия готовят следующим образом: металлическую платину растворяют в царской водке, а образующийся хлорид платины, кристаллизующийся в форме желтых кристаллов, нейтрализуют аммиаком или щелочью.

Фосфатный электролит готовят растворением хлорплатината аммония и гидрофосфата натрия в воде. Электролит требует предварительной проработки током до 20 А·ч/л. Корректируют электролит хлорплатинатом аммония.

Диаминонитрит платины готовят смешиванием растворов хлорида платины и нитрита натрия или калия в соотношении 1 : 10 при нагреве до 40—50 °C. К полученному раствору добавляют расчетное количество аммиака и нитрита натрия или ортофосфорной кислоты при кипячении.

Щелочной электролит платинирования готовят введением нитрита натрия, а затем 5 %-ного раствора аммиака в кипящий раствор платинохлористоводородной кислоты.

Сульфаматный электролит готовят смешиванием растворов диаминонитрита платины и сульфаминовой кислоты.

Удаление некачественных платиновых покрытий производят анодным растворением их в электролите платинирования при использовании серебряных или графитовых катодов.

5.11.2. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РОДИЯ

Электролитические покрытия родием получили сравнительно широкое техническое применение, несмотря на высокую стоимость этого металла, в связи с высокой коррозионной стойкостью, высоким длительно сохраняющимся коэффициентом отражения света, низким контактным сопротивлением, высокой электропроводностью, значительной твердостью, износостойкостью и красивым внешним видом. Атомная масса родия 102,9, валентность 1 и 3. Плотность родия 12,4, температура плавления 1960 °С.

Твердость металлургического отожженного родия составляет 1,0 ГПа, твердость электролитического родия 7,5—9,5 ГПа, что связано с поглощением водорода в процессе электроосаждения и деформацией кристаллической решетки.

Значительная твердость родиевых покрытий сочетается с высокими внутренними напряжениями, составляющими 0,8—2,0 ГПа. Коэффициент отражения родия несколько меньше, чем серебра (76—81 % в интервале длин световых волн 500—800 км). Однако в отличие от серебра родий длительно сохраняет неизменным коэффициент отражения, что определило применение родиевых покрытий для защиты поверхности серебряных зеркал и отражателей от потускнения. Удельное электросопротивление родия 0,043 Ом·мм.

Родий обладает высокой стойкостью по отношению к сероводороду и сернистым соединениям, он устойчив по отношению ко всем щелочам, минеральным и органическим кислотам, к царской водке. Только в высокораздробленном состоянии (в виде родиевой черны) он сравнительно легко растворяется в царской водке, в растворах серной и соляной кислот.

Родиевые покрытия длительное время сохраняют неизменной высокую проводимость в контактах. В сочетании с большой твердостью и износостойкостью это определило применение родия для покрытия прецизионных токопроводящих, скользящих и трущихся контактов радиотехнической и электронной аппаратуры, требующей безотказной работы в сложных условиях.

Родиевые покрытия используют в качестве барьерного слоя между золотом и медью, серебром и сплавом никель—железо для предотвращения взаимной диффузии; их применяют также в ювелирной промышленности.

Толщина слоя родия, мкм:

Защитные и декоративные покрытия	0,125
Покрытия для защиты серебра от потускнения	0,13—0,25
Покрытия поверхности рефлекторов	0,25—0,40
» малонагруженных подвижных электрических контактов	0,3—0,5
» нагруженных контактов	4—5
» контактов, подвергающихся сильному механическому воздействию	До 10—20

Резкое увеличение внутренних напряжений родиевых покрытий, сопровождающееся их растрескиванием и отслаиванием, вызывает загрязнения органическими соединениями и солями тяжелых металлов.

Родий может быть непосредственно осажден на серебро, золото, медь и медные сплавы, никель и никелевые сплавы. При осаждении родия на бериллиевую бронзу предварительно наносят слой меди, при осаждении на олово, цинковые сплавы, алюминий — слой никеля или серебра.

Для электроосаждения родия применяют в основном сульфатные, сульфатно-сульфаматные и фосфатные электролиты.

Сульфатные электролиты. В состав сульфатного электролита входит сульфат родия и серная кислота. Несмотря на кажущуюся простоту, комплексы родия, образующиеся в сульфатном электролите, отличаются по своему составу в зависимости от неувловимых нюансов приготовления электролита. При этом отличаются потенциалы разряда, количество поглощенного водорода, величина внутренних напряжений.

Для нанесения тонких (до 1 мкм) покрытий применяют электролиты с содержанием 2 г/л родия и 40—80 г/л серной кислоты. Для нанесения более толстых покрытий содержание родия повышают до 4—10 г/л.

При 18 °C плотность тока составляет 0,5—1,5 А/дм², при 40—50 °C ее можно повысить до 2 А/дм², а при 80 °C — до 4—5 А/дм². Однако применение повышенных температур нежелательно из-за саморастворения основного металла.

В электролитах с большей концентрацией родия тенденция осадков к растрескиванию проявляется в меньшей степени, скорость осаждения родия вследствие более высоких выходов по току и более высоких допускаемых плотностей тока больше. При перемешивании электролита плотность тока может быть повышена, возрастает выход по току.

Содержание серной кислоты можно изменять в пределах 20—150 г/л. Однако с повышением концентрации серной кислоты снижается выход по току и несколько ухудшается качество покрытия. При чрезмерно низких плотностях тока — до 0,2 А/дм² — получаются несплошные, очень пористые осадки. Чрезмерно высокие плотности тока вызывают шелушение покрытий и пригар.

С ростом плотности тока выход родия по току увеличивается, проходит через максимум и далее уменьшается из-за увеличения скорости выделения водорода. Чем выше концентрация родия, тем при более высоких плотностях тока достигаются потенциал разряда водорода и соответственно максимальная величина выхода по току.

Большое влияние на качество родиевых покрытий оказывает способ приготовления электролита. В зарубежной практике (США, Англия) для приготовления электролита используют концентрированный препарат раствора сульфата родия, полученного рас-

творением высокодисперсного «черного» родия в горячей концентрированной серной кислоте. «Черный» родий получают из раствора родия восстановлением водородом или формиатом натрия. Из концентрированного раствора сульфата родия воздействием аммиака получают гидроксид родия, который тщательно отмывают и растворяют в серной (или фосфорной) кислоте. Описанная методика приготовления не всегда дает надежные результаты.

В процессе образования гидроксида родия частично получают полимеризованные комплексы, присутствие которых в электролите приводит к повышению внутренних напряжений и растрескиванию покрытия.

В нашей стране электрохимическим способом получают хлорид родия.

Для приготовления сульфатного (или сульфаматного) электролита хлорид родия растворяют в дистиллированной воде, подкисленной серной кислотой ($70\text{--}80^\circ\text{C}$). К полученному раствору небольшими дозами добавляют 40 %-ный раствор гидроксида калия (эквивалентное количество). Выпавшему осадку гидроксида родия дают отстояться, после чего его многократно (10—12 раз) промывают горячей ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) водой до полного удаления Cl^- . Свежеосажденный гидроксид родия растворяют при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и перемешивании в серной кислоте, разбавленной 1 : 1. В полученный раствор добавляют 10 мл/л 33 %-ного раствора H_2O_2 и кипятят до полного ее удаления.

Чтобы избежать образования полимерной формы, предложен способ приготовления электролита, включающий химическое восстановление хлорида родия формиатом натрия до родиевой черни, спекание последней с пероксидом бария и растворение измельченного спека в серной кислоте в присутствии восстановителя с последующим отделением сульфата бария и обработкой раствора активированным углем. Из электролита, приготовленного таким способом, получают качественные покрытия. Однако небольшие отклонения от заданного режима приготовления приводят к неудовлетворительному результату.

Наиболее простой и надежный способ приготовления электролита — растворение родия под воздействием переменного тока (50 Гц) в присутствии пероксида водорода. Перед растворением родиевые пластины активируют в растворе соляной кислоты (1 : 2) переменным током при $i_{\text{эф}} = 50 \text{ А/дм}^2$ в течение 5—10 мин, затем промывают, погружают в раствор серной кислоты (50 г/л) и включают в сеть переменного тока через понижающий трансформатор ($U < 20 \text{ В}$). Электролиз ведут в течение 10—20 мин при $i_{\text{эф}} = 20\div 30 \text{ А/дм}^2$, после чего в электролит добавляют пероксид водорода. Добавку вводят только при отключении тока. Температура электролита должна быть не выше 16°C .

Для поддержания постоянной концентрации H_2O_2 электролит корректируют, исходя из данных о скорости разложения пероксида водорода (табл. 5.52).

СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ РАСТВОРЕНИЯ РОДИЯ

Плотность тока, А/дм ²	Скорость растворения родия, г/(см ² ·ч)	Скорость разложения пероксида водорода, г/(см ² ·ч)	Рекомендуемая концентрация пероксида в электролите, г/л
20	0,002—0,005	0,002	0,8—1,0
40	0,006—0,007	0,003—0,004	1,2—1,5
60	0,008—0,009	0,005—0,100	1,5—2,0

После растворения необходимого количества родия раствор кипятят до полного удаления пероксида водорода. Из приготовленного таким образом электролита получают плотные, компактные покрытия, толщиной от 2 до 20 мкм, без трещин и пор.

Электрохимический способ растворения родия успешно можно использовать для корректировки электролита родием, так как при этом способе в отличие от остальных не изменяется концентрация серной кислоты.

Снижение внутренних напряжений и меньшая чувствительность к загрязнениям органическими соединениями достигается при ведении электролиза на асимметричном переменном токе $i_{\text{эф}} = 10 \div 20$ А/дм² при отношении $i_{\text{к}}/i_{\text{а}} = 10 : 3$. Чтобы предотвратить растворение подложки, в начальный период осаждают родий в течение 1 мин на постоянном токе при $i_{\text{к}} = 2$ А/дм².

Предельно допустимые концентрации примесей зависят от состава электролита. В электролите, содержащем 6 г/л родия и 50 г/л серной кислоты, предельно допустимые концентрации меди, цинка, железа составляют 0,001—0,002 г/л. При более высоком содержании меди возникают трещины; более высокое содержание железа вызывает питтинг; более высокие концентрации цинка уменьшают адгезию. В присутствии свинца, серебра, ртути уже при содержании 0,001 г/л родиевые покрытия становятся темно-серыми, пятнистыми. Введение никеля в электролит (до 5 г/л) заметного ухудшения качества родиевого покрытия не вызывает.

Органические соединения даже в аналитически не определяемых количествах могут существенно ухудшить качество родиевых покрытий, вызвать появление трещин. Они могут быть внесены в электролит потоком воздуха из соседних помещений, попасть в виде микродоз остатков полировальных паст.

Контакт с эмалью ЭП-274 вызывает образование трещин; остатки алмазной пасты, пасты 50 и пасты ГОИ на поверхности, не определяемые аналитически, вызывают возникновение питтинга. Вредное влияние оказывает контакт с изоляционной синей лентой, цапон-лаком, эмалью КО-516, фоторезистами ФПП и СПФ-2, контакт с гетинаксом, текстолитом, каинфолью.

Для удаления примесей органических веществ электролит пропускают через активированный уголь, кипятят с пероксидом водорода. Для удаления меди, свинца, железа применяют обработку дитиокарбонатом натрия. Однако применять этот способ многократно нельзя из-за накопления в родиевом электролите ионов натрия, вызывающих растрескивание покрытия.

Электроосаждение в фосфатных электролитах

Фосфатные электролиты состоят из фосфата родия (2 г/л) и фосфорной кислоты (50—75 г/л). В этих электролитах получают более блестящие осадки родия, чем в сульфатных, но они более хрупки и чувствительны к загрязнениям. Повышенная концентрация фосфорной кислоты необходима для предотвращения гидролиза родия и выпадения в осадок в виде основного фосфата или гидроксида родия. При температуре 18—20 °С плотность тока обычно составляет 0,3—0,8 А/дм². При повышении температуры до 40—60 °С плотность тока можно увеличить до 3—5 А/дм².

Корректируют электролит, вводя гидроксид родия, растворяемый в фосфорной кислоте, или отбирая отдельные порции отработанного электролита и растворяя в нем родий, используя переменный ток.

Выход по току в фосфатных электролитах ниже, чем в сульфатных. При плотности тока 0,2 А/дм² он составляет 16 %, при 1 А/дм² падает до 10 %, а при 2,5 А/дм² — до 8 %.

Фосфатный электролит готовят, как и сульфатный, растворением полученного из хлорида родия гидроксида родия фосфорной кислотой. Фосфатный электролит может быть получен также путем растворения металлического родия в фосфорной кислоте под воздействием переменного тока в присутствии пероксида водорода с последующим кипячением для удаления последнего.

Микротвердость осадков, полученных в фосфатных электролитах, колеблется в пределах 7,5—9,5 ГПа, в отдельных случаях достигая 11—11,5 ГПа.

Для осаждения родия с низкими внутренними напряжениями были предложены сульфаматные электролиты. Предпочтительны сульфатно-сульфаматные электролиты, в которых получают лучшие по качеству покрытия при выходе по току до 40—60 %. Состав таких электролитов, успешно используемых в нашей промышленности: 3—4 г/л родия, 50—100 г/л серной кислоты, 10—20 г/л сульфаминовой кислоты. Плотность тока 0,3—1,0 А/дм². В отличие от сульфаматных электролитов комплексы родия в них не подвергаются гидролизу.

В хлоридном электролите (50 г/л хлорида родия; 300 мл/л соляной кислоты) при температуре 70—75 °С и катодной плотности тока 2,0—2,5 А/дм² получают толстые — до 125—175 мкм осадки. Вследствие большой агрессивности из этого электролита можно осаждать родий только на драгоценные металлы.

5.11.3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ

Свойства и область применения палладиевых покрытий

Из платиновых металлов наиболее широкое применение в гальванотехнике получил палладий, так как обладает большей доступностью, значительно меньшей стоимостью (в 3—5 раз дешевле), позволяет более легко осуществлять процессы осаждения; кроме того, палладиевые покрытия отличаются ценными свойствами. Соединения палладия в отличие от соединений других платиновых металлов синтезируются значительно легче.

Атомная масса палладия 106,7, валентность 2 и 4, плотность 12. Температура плавления 1550 °С. Удельное электросопротивление палладия 0,109 Ом·мм.

Палладиевые покрытия не тускнеют на воздухе до 300 °С, они в 3—5 раз тверже (2,5—4,0 ГПа) серебряных и золотых покрытий, значительно выше их износостойкость, приближающаяся к износостойкости родиевых покрытий. На палладиевые покрытия без затруднений осаждаются золото, серебро и никель.

Палладиевые покрытия в отличие от серебряных сохраняют низкие переходные сопротивления и способность к пайке после пребывания в агрессивных средах. Они хорошо свариваются, обладают высокой отражательной способностью. Все это определило применение палладия для покрытий различных контактов, контактных выводов печатных плат, переключателей, коммутирующих устройств, отражателей, ювелирных изделий. Палладиевые покрытия используются в качестве барьерного промежуточного слоя при осаждении золота на серебро или медь для предотвращения диффузии их во внешний слой золота при высокой температуре. В герметизируемых или плохо аэрируемых системах при наличии органических продуктов из-за высокой каталитической активности палладия на его поверхности образуются продукты полимеризации, которые могут повысить переходные сопротивления до недопустимо большой величины.

Для нанесения палладиевых покрытий в нашей стране наиболее широкое применение получили аминоклоридные и фосфатные электролиты. Используется также сульфаматный электролит, который позволяет наносить толстые (до 50—100 мкм) покрытия и меньше чувствителен к загрязнениям, чем аминоклоридный. Предложены и исследованы также моноэтаноламиновый, этилендиаминовый, трилонатный и щелочной электролиты. Однако каким-либо преимуществом по сравнению с аминоклоридными или сульфаматными электролитами они не обладают.

Аминоклоридные электролиты

В состав аминоклоридных электролитов палладий входит в виде тетрааминохлорида:

Состав, г/л:	
тетрааминохлорид палладия	25—35
хлорид аммония	13—18

гидроксид аммония	40—55
pH	9—9,5
Режим осаждения:	
температура, °C	17—20
плотность тока, А/дм ²	1—2

Выход по току 80—98 %. При перемешивании катодную плотность тока можно повысить до 4—5 А/дм². При толщине до 4—5 мкм получаются полублестящие покрытия. При большей толщине они становятся матовыми.

Электролиз проводят с нерастворимыми палладиевыми или платиновыми анодами, на которых выделяется кислород. В результате понижается pH, что приводит к образованию нерастворимого диаминохлорида палладия. Для корректировки в электролит вводят аммиак. Кроме того, электролит периодически корректируют концентрированным раствором тетрааминохлорида палладия. Электролит и концентрат для корректировки готовят растворением хлорида палладия в 25 %-ном растворе аммиака, затем добавляют хлорид аммония и доводят аммиаком pH до 9—9,5.

Аминохлоридные электролиты очень чувствительны к загрязнениям органическими и неорганическими примесями. При их накоплении проводят регенерацию (см. ниже).

Для получения блестящих палладиевых покрытий предложено вводить в электролит сахарин. Эта добавка снижает пористость и внутренние напряжения и позволяет получать значительно более толстые покрытия. Электролиты с добавками сахараина успешно внедрены на ряде предприятий нашей страны. Блестящие палладиевые покрытия с пониженными внутренними напряжениями получают при введении 0,05—0,5 г/л малеиновой кислоты.

Сульфаматные электролиты

В течение последних лет получили применение сульфаматные электролиты для нанесения покрытий палладием и сплавами на его основе. Предложенный электролит, вошедший в ГОСТ:

Состав, г/л:	
палладия (металл)	10—14
хлорида аммония	50
сульфаминовой кислоты	70—100
(или сульфамата аммония)	80—100
нитрит натрия	40—80
аммиак	До
	pH=8,0—9,0
Режим осаждения:	
температура, °C	28—35
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,5

Для приготовления электролита растворяют расчетное количество хлорида аммония и нитрита натрия в воде (~0,5 общего объема), затем в отдельном сосуде растворяют хлорид палладия в минимальном объеме аммиака (25 %-ного) при нагревании.

Оба раствора сливают, вводят сульфамат аммония при $pH = 8 \div 9$ и доводят раствор аммиаком до $pH 8 \div 9$. При концентрации палладия 10—14 г/л получаются блестящие компактные покрытия толщиной до 50—100 мкм без трещин. При более низкой концентрации палладия покрытия высокого качества получаются при толщине 10 мкм. С ростом концентрации палладия с 4 до 20 г/л выход по току возрастает от 40 до 55 %.

Фосфатные электролиты

Фосфатные электролиты палладиования характеризуются стабильностью и значительно меньшей чувствительностью к примесям, чем аминоклоридные и сульфаматные. В то же время скорость осаждения палладия в них в 3—5 раз меньше. Выход по току 75—77 %:

Состав, г/л:	
хлорид палладия	5—10
фосфат аммония	20
гидрофосфат натрия	100
бензойной кислоты	2—2,25
pH	6,5—7
Режим осаждения:	
температура, °C	45—55
катодная плотность тока, А/дм ²	0,1

При электролизе важную роль играет величина pH. При $pH < 6,3$ образуются пятнистые покрытия. При $pH > 7$ электролит становится мутным.

Хлоридные и нитридные электролиты

В хлоридных и нитридных электролитах электролиз протекает с растворимыми анодами, что исключает необходимость в частой корректировке.

Хлоридный электролит

Состав, г/л:	
хлорид палладия	50
хлорид аммония	20—40
соляная кислота	10—60
pH	0,5—1,0
Режим осаждения:	
температура, °C	30—50
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,0

Из этого электролита осаждаются светлые блестящие покрытия толщиной до 2 мкм. При толщине более 2 мкм появляются трещины.

Нитритный электролит

Состав, г/л:	
палладия (металл)	6—15
нитрита натрия	30—100
борной кислоты	30

соляной кислоты	0,7
pH	4,6
Режим осаждения:	
температура, °C	25—50
катодная плотность тока, А/дм ²	0,25—1,0

Из этого электролита при 50 °C осаждаются качественные покрытия толщиной 2,5 мкм. Использование асимметричного тока позволяет получать покрытия большей толщины. При отношении катодного и анодного токов 10 : 3 и 10 : 5 при 25 °C получают покрытия без трещин толщиной до 3—5 мкм, прочно сцепленные с подложкой.

Электроосаждение сплавов на основе палладия. Легирование палладием (3—6 %) серебра, золота и платины повышает твердость и износостойкость покрытий при сохранении почти неизменным переходного сопротивления.

Покрытия сплавом Pd—Ni получили сравнительно широкое применение для контактов в приборостроении и радиоэлектронной промышленности, так как эти покрытия отличаются более высокой твердостью и износостойкостью по сравнению с палладиевыми и низким переходным сопротивлением; они хорошо поддаются пайке и сварке, имеют красивый внешний вид, что позволяет использовать их для ювелирных изделий.

Для осаждения сплава Pd—Ni наиболее широкое применение получили аминоклоридные электролиты (аноды палладиевые или платиновые):

Состав, г/л:	
тетрааматно хлорид палладия	18—20
аминоклорид никеля	25—30
хлорид аммония	20—30
pH	8,8—9,3
Режим осаждения:	
температура, °C	20—30
катодная плотность тока, А/дм ²	1,5—2

Покрытия Pd—Ni можно получить в сульфатном электролите (аноды нерастворимые платиновые или палладиевые):

Состав, г/л:	
хлорид палладия (в пересчете на металл)	2—12
хлорид никеля (в пересчете на металл)	25—30
хлорид аммония	50—100
сульфат аммония	60—130
аммиак (25 %-ный)	До
pH = 8,3÷8,7	
Режим осаждения:	
температура, °C	25—35
катодная плотность тока, А/дм ²	1,5—3,0

Состав сплава, получаемого в сульфатном электролите, может изменяться в зависимости от содержания палладия и никеля в электролите в широком диапазоне — в пределах 15—70 % Pd.

Сульфаматный электролит отличается значительно меньшей чувствительностью к загрязнениям органическими соединениями и примесями тяжелых металлов. Выход по току 80—95 %.

Сплав Pd—Co осаждается из следующего электролита:

Состав, г/л:	
хлорид палладия (в пересчете на металл) . . .	4—10
хлорид кобальта (в пересчете на металл) . . .	4—8
хлорид аммония	50—80
сульфамат аммония	80—120
сульфаминовая кислота	70—90
аммиак (25%-ный)	До
	pH = 8,7÷9,5
Режим осаждения:	
температура, °C	25—35
катодная плотность тока, А/дм ²	1—2

Из этого электролита в указанном режиме осаждаются высококачественные покрытия с содержанием кобальта до 70 %. Выход по току 50—80 %.

Перспективно применение сплава палладий — индий с содержанием 15—30 % индия. Легирование индием резко снижает каталитическую активность палладия, что очень важно для условий службы в герметизированных или плохоаэрированных системах, в объеме которых находятся летучие органические соединения. Кроме того, сплавы палладий—индий характеризуются высокими антифрикционными свойствами.

Хорошие компактные покрытия Pd—In осаждаются из аммиакатно-цитратных, аммиачно-тарtratных и аммиакатно-пирофосфатных электролитов.

Аммиакатно-цитратный электролит содержит тетрааминохлорид палладия, хлорид аммония, цитратный комплекс индия и сахарин; pH = 8,5÷10. Осаждение ведут при 15—30 °C и катодной плотности тока 0,5—1,0 А/дм².

Хорошие покрытия получают в аммиакатно-трилонатном электролите.

5.11.4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РУТЕНИЯ

Атомная масса рутения 101,1, валентность 3, 4 и 8, плотность 12,2. Температура плавления 2500 °C.

Рутениевые покрытия перспективны для различных контактных систем, особенно работающих при высокой температуре и в условиях эрозийного износа. По твердости и износостойкости рутениевые покрытия превосходят родиевые. По химической стойкости они также превосходят родиевые, отличаясь большой устойчивостью по отношению к диоксиду серы. При высоких температурах рутений, как родий, пассивируется, но в отличие от последнего оксидная пленка на рутении характеризуется высокой электропроводностью, что определяет стабильность работы контактных устройств, работающих при высокой темпе-

ратуре; к тому же стоимость рутения почти в три раза меньше стоимости родия, что во многих случаях определяет экономическую эффективность применения рутениевых покрытий вместо родиевых.

Промышленное внедрение рутениевых покрытий осложняется невоспроизводимостью результатов при осаждении рутения из электролита одного и того же состава, связанной с большим количеством различных комплексов, которые образует рутений с одними и теми же лигандами, и образованием ядовитого летучего оксида рутения (VIII).

Для рутенирования разработаны нитрозохлоридный, сульфатный и сульфаматный электролиты из которых осаждаются светлые компактные покрытия толщиной 5—6 мкм.

Состав нитрозохлоридного электролита: 3—5 г/л нитрозохлорида рутения (в пересчете на металл), 5—7 г/л H_2SO_4 . Катодная плотность тока 1,0—1,5 А/дм², температура 65—70 °С. Выход по току 10—20 %.

Полученные в этом электролите рутениевые покрытия отличаются высокой твердостью — до 10 ГПа и износостойкостью.

Для приготовления нитрозохлоридного электролита рутений сплавляют с гидроксидом калия и нитратом калия в соотношении 1 : 8 : 2,5. Предварительно расплавляют гидроксид калия и к нему небольшими порциями добавляют смесь порошкообразного рутения с нитратом калия. После растворения расплава в горячей воде к образовавшимся рутенатам по каплям добавляют серную кислоту до слабокислой реакции. Из полученного раствора этиловым спиртом выделяют гидроксид рутения в виде черного осадка. Растворяя осадок в разбавленной соляной кислоте, получают комплексное соединение $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{OHCl})_3]$, затем добавляют азотную кислоту и осуществляют выпаривание, в результате чего образуется нитрозотринитрат $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$. После добавления концентрированной соляной кислоты и выпаривания при 120 °С образуется конечный продукт — нитрозохлорид рутения $\text{RuNOCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Несколько проще получают сульфатный электролит рутенирования. К раствору комплексного соединения $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3]$ добавляют концентрированную серную кислоту и выпаривают до появления паров SO_2 . Полученный осадок растворяют в дистиллированной воде.

Состав сульфатного электролита: 3—6 г/л рутения и 150—180 г/л H_2SO_4 . Катодная плотность тока 2,0—2,5 А/дм², температура 60—65 °С.

Чтобы предотвратить окисление рутения на аноде, приводящее к образованию летучего ядовитого оксида RuO_4 , рутенирование следует осуществлять с отдельным катодным и анодным пространством. При этом стабилизируется работа электролита. Для разделения можно использовать керамические диафрагмы. Анодное пространство заполняют 20 %-ным раствором сульфата калия.

При рутенировании латуни и меди в сульфатных и нитрозо-хлоридных электролитах происходит подтравливание подложки, что приводит к уменьшению прочности сцепления рутения с покрываемым металлом. Поэтому целесообразно осаждать рутений по подслою серебра, золота или палладия толщиной 0,5—1,5 мкм.

Сравнительно прост в приготовлении сульфаматный электролит, получаемый из гидроксохлорида рутения. В нем осаждаются рутениевые покрытия толщиной до 12 мкм. Состав электролита: 4—6 г/л $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2$, 50—60 г/л NH_4SO_3 . Температура 50—60 °С. Катодная плотность тока 3—5 А/дм².

Наиболее просто и удобно синтезировать рутениевый электролит способом электрохимического растворения под воздействием переменного тока. Рутений с большой скоростью растворяется в растворах соляной и сульфаминовой кислот, что позволяет миновать сложный синтез рутениевого электролита.

Имеются сведения о промышленном применении для осаждения рутения новых электролитов на основе биядерного (нитридно-хлоридного) комплекса. В таких электролитах получают воспроизводимо компактные покрытия при сравнительно высоком выходе по току. При осаждении рутения на медь или латунь рекомендуется наносить подслой золота толщиной 0,5—1,0 мкм, чтобы избежать скалывания покрытия при трении.

5.11.5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИРИДИЯ

Атомная масса иридия 193,1, валентность 3 и 4, плотность 22,4. Температура плавления 2450 °С.

Покрытия иридием характеризуются стойкостью при высокой температуре (уникальной в окислительной атмосфере при 1200—1400 °С) и высокой твердостью. Однако практического применения в промышленности они не получили, что связано с высокой стоимостью иридия и трудностью получения компактных покрытий.

Один из лучших электролитов для электроосаждения иридия — сульфаматный: 20—30 г/л иридия (металла), 50—100 г/л сульфаминовой кислоты. Температура электролита 70—90 °С. Электролиз ведут при асимметричном переменном токе; $i_{\kappa(\text{эф})} = 50$ А/дм², $i_{\text{а}(\text{эф})} = 17$ А/дм². Из этого электролита осаждаются плотные компактные осадки толщиной 3—4 мкм. Уже при толщине 1 мкм они практически беспористы.

Сульфаматный электролит готовят путем растворения иридия в 0,5—1,0 М растворе сульфаминовой кислоты под воздействием переменного тока промышленной частоты плотностью 40—60 А/дм². Температура электролита 20 °С. Выход по току составляет 3—7 %. Получаемый сульфаматный электролит характеризуется стабильностью.

Образующийся при растворении сульфамат иридия имеет желтую (комплекс $\text{H}_3[\text{Ir}_2(\text{NH}_4\text{SO}_3)_4\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$) или зеленую окраску (комплекс $\text{H}_3[\text{Ir}_2(\text{NH}_4\text{SO}_3)_4\text{O}(\text{OH})_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$).

5.11.6. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ОСМИЯ

Атомная масса осмия 190,2; валентность 2, 3, 4, 8; плотность 22,5. Температура плавления 3000 °С. Твердость осмия 3—8 ГПа.

Осмиевые покрытия благодаря исключительно высокой температуре плавления осмия перспективны для термоионных устройств, прерывистых контактных устройств и др. Однако развитие гальванотехники осмия сдерживается его высокой стоимостью, выделением на аноде летучего ядовитого тетраоксида осмия и значительными трудностями синтеза электролитов.

Осмий осаждается из электролита, содержащего 0,19—10 г/л осмия; 50—30 г/л сульфата натрия; едкий натр — для доведения рН электролита до 8—14. В указанном электролите осаждаются покрытия толщиной до 3 мкм. Электролиз ведут с разделенными анодным и катодным пространствами. Анодное пространство заполняют раствором, содержащим 20—40 г/л NaOH.

Для приготовления электролита осмий растворяют электрохимически в растворе NaOH при плотности постоянного тока 5—30 А/дм². Выход по току достигает 45—55 %, заметно снижаясь при накоплении в электролите осмия.

В кислотах, например в соляной, осмий растворяется под воздействием переменного тока.

Осадки осмия обладают высокой твердостью и износостойкостью, превосходя износостойкость осадков родия.

5.12. ОСАЖДЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

5.12.1. ОСАЖДЕНИЕ ИНДИЯ

Индий — металл серебристо-белого цвета, атомная масса 114,8; валентность 1 и 3. Плотность индия 7,3. Температура плавления 156 °С. Индий обладает высокой пластичностью и низкой твердостью (40—80 МПа). Удельное электросопротивление индия 0,084 мОм·м.

Индий устойчив в атмосфере, щелочах, холодных минеральных кислотах, кроме азотной, весьма стоек в минеральных маслах и продуктах их окисления.

Стандартный электродный потенциал индия по отношению к его одновалентным ионам равен $-0,25$ В, к трехвалентным ионам $-0,34$ В.

Индий характеризуется высокими антифрикционными свойствами, коэффициент сухого трения индия по стали равен 0,05—0,07.

Исходя из особенностей индия, его покрытия нашли применение для следующих целей: 1) как антифрикционные для подшипников качения и скольжения, особенно при работе в сочетании с минеральными маслами; 2) для улучшения смазки фильер при волочении алюминия; 3) для повышения отражательной способ-

ности зеркал и рефлекторов; 4) для защиты от коррозии в специальных средах; 5) в полупроводниковой технике.

Недостатки индия, ограничивающие его применение — низкая температура плавления, а также высокая стоимость.

Заменой индиевых покрытий служат:

1) в качестве антифрикционных покрытий при работе в маслах — сплавы индия со свинцом, никелем, цинком, кадмием, серебром, а в некоторых случаях также сплавы свинца с оловом; 2) при защите от коррозии — сплавы индия с кадмием и цинком.

Для нанесения индиевых покрытий применяют цианидные, сульфатные, сульфаматные, тартратные, трилонатные и фторборатные электролиты.

В щелочных растворах, в том числе цианидных, индий образует неустойчивые соединения. Через непродолжительное время выпадает осадок гидрата индия, и нормальная работа электролита нарушается. Стабильность электролита повышается при добавлении глюкозы или декстрозы.

Цианидный электролит (нерастворимые аноды из нержавеющей стали или графита), дающий выход по току 50 %:

Состав, г/л:	
индий металлический	30
цианид калия	140—160
едкое кали	30—40
декстроза	30—40
Режим осаждения:	
катодная плотность тока, А/дм ²	1,5—3
температура, °С	18—25

Значительно большей стабильностью отличаются щелочные аммиачно-тартратные электролиты (индиевые и графитовые аноды), дающие выход по току 80—95 %:

Состав, г/л:	
индия сульфат	50
натрия тартрат	200—250
аммоний сульфат	40
натрия хлорид	60—80
аммиак (25 %-ный)	250 мл/л
pH электролита	9,0—10,5
Режим осаждения:	
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,5
температура, °С	18—25

Большую надежность и стабильность в работе показали кислые электролиты, которые менее токсичны, обладают достаточно высокой рассеивающей способностью и допускают применение растворимых анодов. Так как анодный выход по току в кислых электролитах превышает катодный, для поддержания постоянства концентрации ионов металла в электролите в него наряду с растворимыми индиевыми анодами завешивают нерастворимые.

В табл. 5.53 приведены составы кислых электролитов индирования и режимы электролиза.

КИСЛЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ИНДИРОВАНИЯ

Состав электролита и режимы осаждения	Электролиты				
	сульфатные		фторборатные		суль- фаматный
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	
Состав, г/л:					
индий (металлический) . . .	—	—	20—25	—	—
индия сульфат	50—70	50	—	—	—
индия фторборат	—	—	—	230	—
индия сульфамат	—	—	—	—	105
натрия сульфат	10—15	10	—	—	—
кислота борфтористоводо- родная свободная	—	—	10—20	—	—
кислота борная	—	—	5—10	20—30	—
аммония фторборат	—	—	—	40—50	—
натрия сульфамат	—	—	—	—	150
кислота сульфаминовая	—	—	—	—	26
pH	2,0—2,7	2,0—2,7	2	2	3,5
Температура, °C	18—25	18—25	18—25	20—30	18—25
Катодная плотность тока, А/дм ²	1—2	3	2—3	5—10	До 11
Аноды	Гра- фит + + индий	Гра- фит + + индий	Индий + + графит (1 : 1)	Индий + + графит (1 : 1)	Индий

Примечание. В сульфатный электролит № 2 вводят также 12 г/л алюминия сульфата и 10 г/л желатина; во фторборатный электролит № 1 вводят столярный клей в количестве 1—1,5 г/л, а в сульфаматный электролит — хлорид натрия 45 г/л, триэтилоламин 2—3 г/л и декстрозу 8 г/л.

Катодный выход по току в сульфатных электролитах индирования зависит от pH, он повышается с повышением pH электролита. При pH < 2,0 он резко падает, при pH > 2,7 образуются рыхлые осадки. При оптимальных значениях pH (2,0—2,7) катодный выход по току составляет 60—80 %.

Сульфатные электролиты индирования могут быть приготовлены растворением металлического индия в разбавленной серной кислоте (для ускорения реакции ее подогревают вплоть до кипения). Электролиты также могут быть приготовлены путем электрохимического растворения индия в серной кислоте.

Для фторборатных электролитов очень важное значение имеет величина pH (при pH > 2 могут выпадать основные соли индия, при слишком низких значениях pH сужается диапазон плотностей тока, при которых осаждаются высококачественные покрытия). Фторборатные электролиты часто готовят химическим растворением индия в борфтористоводородной кислоте, в которую вводят 1—2 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода из расчета на 1 г металла, или электрохимическим растворением индия в бор-

фтористоводородной кислоте при анодной плотности тока 2—5 А/дм².

Наибольшим выходом по току характеризуются сульфаматные электролиты (катодный и анодный выходы по току почти одинаковы и достигают 90 %). Для приготовления сульфаматных электролитов металлический индий анодно растворяют в растворе сульфаминовой кислоты при плотности тока 10—15 А/дм². Затем вводят остальные компоненты. Покрытия, полученные из сульфаматных растворов, имеют сравнительно небольшие внутренние напряжения.

Для осаждения толстых индиевых покрытий предложен трилонатный электролит:

Состав, г/л:	
индий металлический	15
динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б)	80
аммония сульфат	100

Режим осаждения:

катодная плотность тока, А/дм ²	4—9
температура, °С	18—25

Примечание. Кислотность электролита в широком интервале рН (от 3 до 10) не оказывает существенного влияния на процесс электроосаждения индия.

Электролит готовят растворением металлического индия в разбавленной (1 : 4) серной кислоте при нагревании, добавляя к полученному раствору подщелоченный водный раствор трилона Б и сульфат аммония.

Для осаждения индия на германий и кремний предложены электролиты на основе органических соединений, в основном глицерина. В один из электролитов входит 50 г хлорида индия, 100 г хлорида аммония на 1 л глицерина; применяются очень высокие плотности тока (до 2000—5000 А/дм²).

5.12.2. ОСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ

Рений — серебристо-белый металл; атомная масса 186,2; валентность 3, 4, 6 и 7. Плотность рения 21,0. Температура плавления 3170 °С. Рений пластичен; твердость рениевых покрытий достигает 8 ГПа. Удельное электросопротивление рения равно 0,193 Ом·м.

Рений на воздухе не тускнеет, нерастворим при комнатной температуре в соляной, серной и плавиковой кислотах, растворим в азотной кислоте. Стандартный потенциал рения по отношению к его трехвалентным ионам +0,3 В, к семивалентным +0,36 В.

Рениевые покрытия применяют в электротехнике для терморпар, для защиты от коррозии при высоких температурах и в некоторых коррозионных средах. Рений, нанесенный на вольфрам и молибден, предотвращает вторичную эмиссию этих металлов, что весьма существенно для некоторых изделий.

Для электроосаждения рения в основном применяют кислые электролиты (табл. 5.54).

ТАБЛИЦА 5.54

КИСЛЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ РЕНИЯ

Компоненты электролита и режим осаждения	Электролит		
	сульфатный	сульфатно-аммонийный	фторидный
Состав, г/л:			
калия перренат	15	15	8
аммония сульфат	—	200	—
кислота серная	12—15	—	—
кислота плавиковая	—	—	25
Режим осаждения:			
температура, °С	85—90	70	80
катодная плотность тока, А/дм ²	15	10—15	10
Катодный выход по току, %	15—19	25—28	40

Во всех случаях применяют нерастворимые (платиновые) аноды. Электролиты готовят растворением перрената калия в водном растворе соответствующей кислоты или сульфата аммония. Сульфатный электролит может быть использован для нанесения рения на тугоплавкие металлы.

Для нанесения рения на бериллий используют щелочной электролит (аноды нерастворимые — платиновые), дающий выход по току 5—7 %.

Состав, г/л:	
перренат калия	10
лимонная кислота	50
аммиак	До pH = 8
Режим осаждения:	
катодная плотность тока, А/дм ²	20
температура, °С	60—65
Скорость осаждения, мкм/ч	5,5—6,0

Толщина плотных осадков рения хорошего качества, которые могут быть получены из известных электролитов, независимо от материала катода, составляет несколько микрометров. Для получения толстых рениевых покрытий рекомендуется многократно наращивать тонкие слои с термообработкой каждого слоя в атмосфере водорода, аргона или в вакууме при высоких температурах (700—1100 °С в зависимости от материала подложки).

Черные рениевые покрытия с коэффициентом светопоглощения 93—94 % осаждают из следующего электролита:

Состав, г/л:	
перренат аммония	14
плавиковая кислота	5
едкий натр	20
тиомочевина	0,01
pH электролита	3—11
Режим осаждения:	
катодная плотность тока, А/дм ²	50
температура, °С	15—25

Рений может быть также осажден из оксалатных и фосфатных электролитов и из расплавов солей (например, хлорида калия и перрената калия).

5.12.3. ОСАЖДЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Галлий — металл светло-серого цвета; атомная масса 69,7; валентность 2 и 3. Плотность галлия 5,9. Температура плавления 30 °С. Галлий — высокопластичный металл, твердость его колеблется от 300 до 500 МПа. Удельное электросопротивление галлия 53,8 мкОм·см.

Галлий весьма устойчив в атмосфере сухого воздуха и почти не тускнеет во влажной атмосфере, не растворим в азотной кислоте, слабо растворим в соляной и серной кислотах, хорошо растворяется в царской водке, плавиковой кислоте и щелочах.

Стандартный потенциал галлия по отношению к его трехвалентным ионам —0,63 В, к двухвалентным —0,45 В.

Антифрикционные характеристики галлия очень резко меняются со временем работы, когда галлиевое покрытие находится в твердом состоянии при температурах не выше 30 °С (коэффициент сухого трения галлия по стали меняется от 0,2 до 0,5). При повышенных температурах галлиевое покрытие служит жидкой смазкой и коэффициент трения падает до очень низких значений (порядка 0,01—0,02).

Галлиевые покрытия применяют для повышения отражательной способности специальных оптических устройств, в полупроводниковых приборах, для узлов трения, работающих при повышенных температурах в вакууме как жидкая металлическая смазка. Ограничением применения галлия в узлах трения является переход его в твердое состояние ниже 30 °С, что вызывает резкое возрастание коэффициента трения.

Для электроосаждения галлия применяют как щелочные, так и кислые электролиты. Щелочные электролиты готовят растворением металлического галлия в едком натре. Для осаждения галлия на кремний и германий рекомендуется цианидный электролит:

Состав, г/л:	
сульфат галлия	18
цианид натрия	84
карбонат натрия	8—15
pH электролита	~12
Режим осаждения:	
катодная плотность тока, А/дм ²	0,35
температура, °С	18—20

К щелочным электролитам относится также пирофосфатный (аноды — нерастворимые, платиновые):

Состав, г/л:	
галлия хлорид (в пересчете на металл)	10—13
калия пирофосфат	700—800
pH электролита	10—10,5

Режим осаждения:

катодная плотность тока, А/дм ²	0,1—0,2
температура, °С	15—25

Электролит готовят введением хлорида галлия в подогретый до 60—70 °С раствор пирофосфата калия. Величина pH доводится добавкой едкого кали.

Из кислых электролитов для осаждения галлия применяют сульфатные, хлоридные, фторборатные и сульфаматные. Наибольшее распространение из них получил электролит на основе сульфаминовой кислоты (аноды — нерастворимые, платина):

Состав, г/л:

галлия хлорид	30—50
сульфаминовая кислота	100—150
pH электролита (доводится аммиаком)	2—2,5

Режим осаждения:

катодная плотность тока, А/дм ²	20—120
температура, °С	25
скорость осаждения, мкм/мин	До 7

При pH ниже 1,5 и плотности тока ниже 20 А/дм² галлий практически не выделяется. В качестве соли галлия в электролите могут быть использованы также сульфат и нитрат.

5.12.4. ОСАЖДЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Таллий — металл голубовато-серого цвета; атомная масса 204,4; валентность 1, 3. Плотность таллия 11,85. Температура плавления 303 °С. Обладает хорошей ковкостью. Твердость таллия — около 50 МПа. Удельное электросопротивление $0,19 \cdot 10^{-8}$ мкОм·м.

На воздухе на поверхности таллия образуется темная пленка, предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Таллий хорошо растворяется в азотной кислоте, слабо в серной, очень слабо в плавиковой и соляной кислотах. В растворах щелочей таллий не растворим.

Стандартный потенциал таллия по отношению к его одновалентным ионам равен —0,336 В, к трехвалентным +0,71 В. Таллий обладает хорошими антифрикционными свойствами и в сплавах со свинцом, индием, оловом и другими металлами может применяться как эффективное антифрикционное покрытие. При сверхнизких температурах (—271 °С) таллий является сверхпроводником. Применение таллия в технике ограничивается его токсичностью.

Таллиевые антифрикционные покрытия могут быть заменены покрытиями из сплавов индия, свинца, олова, серебра.

Электроосаждение таллия производят из кислых электролитов (сульфатных, кремнефторидных, перхлоратных). Сульфатный электролит для осаждения таллия:

Состав, г/л:

таллия сульфат	50—70
клей столярный	1
фенол	0,5
pH	~1

Режим осаждения:		
температура, °C	15—25	
катодная плотность тока, А/дм ²	3	
Аноды	Нерастворимые (платиновые)	

* Величину рН доводят добавлением серной кислоты.

Осадки высокого качества толщиной до 20 мкм могут быть получены из перхлоратного электролита:

Состав, г/л:		
таллий (в пересчете на металл)	30—50	
хлорная кислота свободная	10—25	
пептон	10	
клей столярный	10	
Режим осаждения:		
температура, °C	15—20	
катодная плотность тока, А/дм ²	0,1—0,5	
Аноды	Таллий	

Приготовление электролита: металлический таллий растворяют в хлорной кислоте. Катодом служит графит; анодное пространство отделяют от катодного пористой диафрагмой. Для уменьшения пассивирования анодов в раствор вводят 10 г/л пептона. Электролит устойчив и прост по составу.

5.12.5. ОСАЖДЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Бериллий — металл серебристо-белого цвета; атомная масса 9,0; валентность 2. Плотность бериллия 1,85. Температура плавления 1285 °C. Твердость бериллиевых покрытий — до 4 ГПа. Удельное электросопротивление 4,2 мкОм·см.

На воздухе поверхность бериллия покрыта оксидной пленкой, предохраняющей металл от коррозии. Бериллий химически стоек при повышенных температурах.

Стандартный потенциал бериллия по отношению к его двухвалентным ионам равен —1,85 В.

Бериллиевые покрытия могут применяться как жаростойкие и защитные в специальных средах. Ограничивается использование бериллиевых покрытий трудностями его осаждения из водных растворов.

Бериллий осаждают из расплавов и неводных растворов.

Тонкие хрупкие осадки бериллия получают из раствора, содержащего 3 моля диметилбериллия и 0,9—2,3 моля хлорида бериллия, растворенных в этиловом эфире. Режим электролиза: катодная плотность тока 0,1—0,15 А/дм², напряжение 18—25 В. Покрытия содержат 93—95 % Ве.

Тонкие осадки чистого бериллия получают из раствора, содержащего 610 г/л диэтилхлоридбериллия в этиловом эфире при температуре 150 °C и плотности тока 1 А/дм². Необходима проработка раствора током в течение 7 дней.

Бериллиевые покрытия могут быть также получены из расплава, содержащего смесь хлорида бериллия и фтороксида берил-

лия с хлоридами и фторидами щелочных металлов. Температура электролиза 700—800 °С, катодная плотность тока 100 А/дм², продолжительность 10—20 мин.

5.12.6. ОСАЖДЕНИЕ ВИСМУТА

Висмут — металл серебристо-белого цвета, атомная масса 209, валентность 3. Плотность висмута 9,9. Температура плавления 271 °С. Удельное электросопротивление 1,01 Ом·мм. Твердость висмутовых покрытий 1,3—1,4 ГПа.

Висмут окисляется на воздухе, образуя пленку черного цвета, не растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах; в азотной кислоте растворяется легко.

Стандартный потенциал висмута по отношению к его трехвалентным ионам равен +0,2 В.

Покрyтия висмутом применяют как антифрикционные, для защиты от коррозии, для создания электрических контактов на полупроводниках. Висмутовые покрытия толщиной 5 мкм уже могут защищать сталь от коррозии в обычной атмосфере.

Применение висмутовых покрытий ограничивается низкой температурой плавления висмута.

Для электроосаждения висмута применяют перхлоратные, фторборатные, фенолсульфоновые, нитратные, хлоридные, кремнефторидные, пиррофосфатные электролиты (табл. 5.55).

ТАБЛИЦА 5.55
ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ВИСМУТА

Компоненты электролита и режимы электролиза	Электролиты			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
висмутат натрия	20—100	—	—	—
висмута нитрат	—	75	—	1
висмута фторборат	—	—	380	—
аммония цитрат	—	—	—	20—25
кислота борфтористоводородная	—	—	90	—
кислота соляная (1,19), мл/л	85—300	—	—	—
трилон Б	—	—	—	150—170
клей столярный	2,0	—	—	2,5—3
глицерин	—	125	—	—
кали едкое	—	65	—	—
кислота винная	—	50	—	—
Режим осаждения:				
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2,7	0,3—0,5	0,1—0,6	0,5—1,0
температура, °С	18—25	18—25	18—25	18—25
выход по току, %	97—100	100	—	25

Примечание. Электролит № 1 рекомендуется применять для нанесения защитных покрытий на стальные изделия, электролит № 2 — для нанесения антифрикционных висмутовых покрытий на свинец, электролит № 3 — для получения плотных серебристых покрытий на меди, электролит № 4 — для осаждения полублестящих покрытий.

5.12.7. ОСАЖДЕНИЕ ВАНАДИЯ

Ванадий — металл светло-серого цвета, атомная масса 50,9, валентность 2, 3, 5. Плотность ванадия 6,1, температура плавления 1990 °С. Твердость ванадия 2—3 ГПа. Удельное электропротивление 24,8 мкОм·см.

Ванадий химически стоек, но растворяется в азотной и фтористоводородной кислотах, а в концентрированной серной кислоте при нагревании.

Стандартный потенциал ванадия по отношению к его двухвалентным ионам равен —1,19 В, трехвалентным —0,84 В.

Ванадиевые покрытия могут быть использованы для защиты металлов от коррозии в специальных средах.

Осаждение ванадия толщиной 2—3 мм производят из расплава следующего состава, массовая доля, %:

Состав, массовая доля (%):	
дибромид ванадия	6—8
бромид калия	30—35
хлорид натрия	25—30
хлорид лития	12—16
Режим осаждения:	
температура, °С	500±100
катодная плотность тока, А/дм ²	0,1—50

Процесс ведут в атмосфере очищенного аргона с анодами из металлического ванадия.

5.12.8. ОСАЖДЕНИЕ НИОБИЯ

Ниобий — металл серого цвета, атомная масса 92,9, валентность 3, 5. Плотность ниобия 8,55, температура плавления 2430 °С.

Ниобий устойчив против окисления вследствие образования нелетучей защитной пленки. Однако выше 500 °С он становится хрупким. Ниобий стоек в соляной, азотной, фосфорной и серной разбавленной кислотах, в растворах солей и других агрессивных средах. Он не разрушается в большинстве расплавленных металлов. В царской водке и щелочах ниобий становится хрупким.

Стандартный электродный потенциал ниобия по отношению к его трехвалентным ионам равен —1,1 В, к пятивалентным —0,96 В.

Покрyтия ниобием можно применять в производстве сверхпроводников.

Из водных известен электролит на основе ниобиевой кислоты, дающий выход по току 0,1 %:

Состав, г/л:	
ниобиевая кислота	15—17
фтористоводородная кислота	120—140
фторид аммония	15—20
формальдегид	7—15
Режим осаждения:	
температура, °С	40—60
катодная плотность тока, А/дм ²	10—20

При составлении электролита ниобиевую кислоту разбавляют во фтористоводородной кислоте, после чего вводят остальные компоненты. Электролит требует предварительной проработки в течение 2 ч. С повышением температуры и плотности тока покрытия меняют свой цвет от блестящих светло-серых до блестящих темно-серых.

В последнее время рекомендованы электролиты на основе борфтористоводородной кислоты (10—550 г/л) и соляной кислоты (50—300 г/л) с добавками фторидов (10—30 г/л). Ниобий в эти электролиты вводят методом электрохимического синтеза — непосредственным растворением металла под действием переменного тока больших амплитуд. Растворение проводят при плотности тока 2,5—14 А/дм². Максимальная скорость растворения в области образования растворимых продуктов 2 г/(дм²·ч). После приготовления электролиты стабилизируют, введя комплексообразующие добавки ОК-3 и PV20.

Предложены также электролиты на основе органических растворителей. Один из них имеет следующий состав: 10—15 г/л пентахлорида ниобия, 500—600 мл/л бензола, 20—30 мл/л амил-ацетата, 300—500 мл/л метанола. Все растворители тщательно осушивают. Электролиту дают постоять. Процесс осаждения проводят при 40—50 °С, катодной плотности тока 0,5—1,5 А/дм²; аноды — ниобиевые. Рекомендуются соотношение катодной и анодной площадей 1 : 7. Электролит готовят растворением пентахлорида ниобия в бензоле, затем в раствор добавляют по каплям амилацетат до полного растворения пентахлорида ниобия, о чем свидетельствует изменение окраски раствора от оранжево-красной до светло-желтой. Последним вводят метанол, после чего электролит становится бесцветным.

5.12.9. ОСАЖДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

Цирконий — металл темного цвета, атомная масса 91,2, валентность 4. Плотность циркония 6,45, температура плавления 1850 °С. Твердость циркония 2—3 ГПа. Удельное электросопротивление $0,42 \cdot 10^{-8}$ мкОм·м.

Цирконий устойчив на воздухе, в растворах и расплавах щелочей, в кислотах, за исключением концентрированных фтористоводородной, серной, фосфорной кислот и царской водки.

Стандартный электродный потенциал циркония равен —1,53 В.

Получение циркониевых покрытий представляет значительный интерес в связи с их высокими антикоррозионными свойствами.

Чистых циркониевых покрытий ни из водных, ни из неводных растворов получить не удалось. Можно нанести циркониевые покрытия из расплавов, состоящих из смеси двойных солей фторидов щелочного и осаждаемого металлов и воды, массовая доля которых 15—50 и 0,25—10 % соответственно; остальное — галоидные соли щелочных и щелочно-земельных металлов. Электролиз

ведут в атмосфере, не содержащей кислорода, азота и углерода, при катодной плотности тока $100\text{--}500\text{ А/дм}^2$. На железо циркониевое покрытие можно осадить из расплава, содержащего 600 ч. цирконийфторида калия, 12 ч. воды и 1800 ч. хлорида натрия (по массе). Электроосаждение проводят в атмосфере аргона при температуре $750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, катодной плотности тока 420 А/дм^2 ; анодом служит графит. Толщина покрытия 1,6 мм за 20 мин.

5.12.10. ОСАЖДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Германий — металл светло-серого цвета, атомная масса 72,6, валентность 2,4. Плотность германия 5,3, температура плавления $936\text{ }^\circ\text{C}$. Удельное электросопротивление при $25\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $0,1\text{ мкОм}\cdot\text{м}$.

Германий обладает высокой химической стойкостью и растворяется только в царской водке, азотной и концентрированной серной кислотах.

Стандартный электродный потенциал германия по отношению к его двухвалентным ионам равен 0.

Применение германия в гальванотехнике представляет интерес не только благодаря его высокой химической стойкости, но главным образом благодаря полупроводниковым свойствам.

Выделение германия электролизом из водных растворов затруднено из-за очень низкого перенапряжения водорода на металле. Поэтому из водных растворов осаждаются покрытия очень малой толщины.

Блестящие осадки германия на меди можно получить из электролита, содержащего 2,6 г/л диоксида германия и 170 г/л едкого кали.

Применяется также электролит, содержащий 20 г/л сульфида германия, 40 г/л едкого кали, 12 г/л сульфида натрия; рН электролита 7,5—8,5. Режим осаждения: температура $30\text{ }^\circ\text{C}$, катодная плотность тока $2,5\text{ А/дм}^2$; аноды — германиевые. Помимо щелочных и сульфидных электролитов, предложены также цианидные и кремнефторидные.

Для получения германиевых покрытий значительной толщины применяются неводные электролиты, представляющие собой 5—7 %-ные растворы тетраоксида германия в этиленгликоле. При температуре электролита $60\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока $10\text{--}20\text{ А/дм}^2$ выход германия по току составлял 2 %. Продолжительность нанесения осадков толщиной около 20 мкм 7—9 ч. В качестве анодов используют графит. Стабильность электролита повышается, если анодное пространство отделить пористой диафрагмой.

5.12.11. ОСАЖДЕНИЕ ТИТАНА

Титан — металл стального цвета, атомная масса 47,9, валентность 2, 3, 4. Плотность титана 4,5, температура плавления $1670\text{ }^\circ\text{C}$. Твердость титановых покрытий не превышает 3 ГПа. Удельное электросопротивление $0,5\cdot 10^{-3}\text{ мкОм}\cdot\text{м}$.

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью, особенно в среде повышенной влажности и в морской воде, слабо реагирует с разбавленными кислотами и растворами щелочей, растворяется в концентрированной соляной и особенно энергично во фтористоводородной кислоте.

Стандартный электродный потенциал титана по отношению к его двухвалентным ионам равен $-1,63$ В, к трехвалентным ионам $-1,2$ В, к четырехвалентным $-1,9$ В.

Титан и титановые покрытия не должны сопрягаться в жестких условиях с углеродистой сталью, кадмием, цинком, алюминием и магнием.

Беспористые титановые покрытия могут найти широкое применение для защиты от коррозии, однако электролитическое выделение титана связано с большими трудностями из-за электроотрицательного значения его потенциала и сравнительно низким перенапряжением водорода на нем.

Для осаждения титана разработаны кислые (хлоридные, фторборатные, сульфатные, сульфаматные, фторидные) и щелочные электролиты. Из большинства этих электролитов удается получить компактные осадки титана на катодах, характеризующихся высоким перенапряжением водорода на них (свинец, цинк, алюминий).

Фторборатный электролит для осаждения титана:

Состав, г/л:

гидроксид титана	100
борфтористоводородная кислота	250
борная кислота	100
фторид аммония	50
столярный клей	2

pH 3—3,4

Режим осаждения *:

температура, °C	20—50
катодная плотность тока, А/дм ²	2—3

* Аноды нерастворимые (платина или графит).

Предложены также хлоридные электролиты:

Состав, г/л:

гидроксид титана	100
соляная кислота	40—50
хлорат аммония	100—120
pH электролита	4,5—5,0

Режим осаждения *:

температура, °C	30—50
катодная плотность тока, А/дм ²	3—4

* Аноды — нерастворимые (графит или платина).

Большое использование получили щелочные электролиты:

1. Состав, г/л:

метатитанат натрия	70
ацетат натрия	30
едкий натр свободный	30

Режим осаждения:	
температура, °C	30—70
катодная плотность тока, А/дм ²	1—5
2. Состав, г/л:	
гидроксид титана	100
едкое кали	140
глюконовая кислота	25
молочная кислота	30
Режим осаждения:	
температура, °C	80—90
катодная плотность тока, А/дм ²	27

Для осаждения титана из неводных растворов используют салициланилиновые комплексы тетрахлорида титана в смеси этилового эфира с формамидом или раствор хлорида титана в смеси этилового спирта с водой.

Толстые мелкокристаллические титановые покрытия получают из расплава 15—17 % титанфторида калия в хлориде натрия в атмосфере аргона при температуре 800—900 °C и катодной плотности тока 50—500 А/дм². Применяя промежуточную промывку, можно получить многослойные титановые покрытия толщиной до 200 мкм. Покрытия беспористые, имеют хорошее сцепление с основой, достаточно пластичные, стойкие в кислотах и хлориде натрия. Для улучшения качества покрытий рекомендуется использовать пульсирующий ток с перерывами три раза в секунду.

5.12.12. ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам — металл белого цвета, атомная масса 183,9, валентность 2, 4, 5, 6. Плотность вольфрама 19,3, температура плавления 3400 °C. Вольфрам — ковкий металл с твердостью 10—13 ГПа. Удельное электросопротивление $0,053 \cdot 10^{-8}$ мкОм·м.

В обычных условиях вольфрам практически стоек в соляной, серной, азотной, фтористоводородной кислотах, царской водке и щелочах. При повышенных температурах в значительной степени корродирует в серной кислоте и царской водке, слабо — в соляной и азотной кислотах и щелочах. В расплавах щелочей в присутствии окислителей вольфрам интенсивно окисляется.

Стандартный электродный потенциал вольфрама по отношению к его шестивалентным ионам равен —0,09 В.

Вольфрамовые покрытия могут применяться как жаростойкие, антикоррозионные при работе изделий в агрессивных средах.

Электролитическое выделение вольфрама из водных растворов связано с большими трудностями из-за его большого сродства с кислородом и низкого перенапряжения выделения водорода на вольфраме. Из водных электролитов можно получить только очень тонкие покрытия, в которых вольфрам, как правило, находится в виде оксидов.

В качестве водного электролита рекомендуется следующий:

Состав, г/л:	
натрия карбонат	330
триоксид вольфрама	125
pH	~13
Режим осаждения *:	
температура, °C	100
катодная плотность тока, А/дм ²	5—10
скорость осаждения, мкм/ч	0,1

* Аноды — нерастворимые платиновые.

Нанесение вольфрамовых покрытий производят в основном электролизом в расплавах. Составы для осаждения вольфрама и режимы электролиза приведены в табл. 5.56.

ТАБЛИЦА 5.56

РАСПЛАВЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Компоненты расплава (массовая доля, %) и режимы электролиза	Расплавы		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав:			
вольфрамат кальция	10—30	—	—
хлорид кальция	70—90	—	—
вольфрамат натрия	—	38	—
вольфрамат лития	—	32	—
триоксид вольфрама	—	30	17
хлорид натрия	—	—	34
борид-нитрид лития	—	—	49
Режим осаждения:			
температура, °C	1100	900	850—900
катодная плотность тока, А/дм ²	20—30	10—80	1—3
Аноды	W	W или Pt	W

В расплаве № 1 после каждых 30 мин электролиза (по достижении толщины покрытия 15 мкм) покрытые детали извлекают из ванны, с них удаляют дендриты, после чего наращивание слоя вольфрама продолжается.

В расплаве № 3 процесс ведется в атмосфере азота. Толщина покрытия может достигать 200 мкм.

Сплавы вольфрама без затруднений осаждают из водных растворов. Покрытия сплавами вольфрама с никелем и кобальтом химически стойки, отличаются высокой твердостью и износостойкостью. Для осаждения сплавов вольфрама с 67—90 и 6—53 % Ni соответственно используют:

Электролит № 1

Состав, г/л:

вольфрамат натрия (в пересчете на металл)	68
сульфат никеля (в пересчете на металл)	13
цитрат натрия	200
хлорид аммония	50
pH электролита	8,5

Режим осаждения *:	
температура, °C	90
катодная плотность тока, А/дм ²	20

* Аноды — вольфрам и никель.

Электролит № 2

Состав, г/л:	
вольфрамат натрия (в пересчете на металл)	1—150
хлорид никеля	6—9
цитрат аммония	12
пирофосфат натрия	28—425
pH	7,7—10

Режим осаждения *:	
температура, °C	30—90
катодная плотность тока, А/дм ²	3

* Аноды — вольфрам и никель.

Покрyтия сплавами вольфрам—кобальт могут заменять твердые хромовые покрyтия, причем их твердость после термической обработки при 600 °C в течение 1 ч возрастает в два раза. Электролитические сплавы вольфрама с кобальтом характеризуются высокой химической стойкостью: в азотной кислоте они растворяются в 2,2 раза медленнее никеля и в 14 раз медленнее кобальта, в серной кислоте их коррозионная стойкость в 3,6 раза выше, чем никеля, и в 32 раза выше, чем кобальта.

Сплавы, содержащие 35—55 % W, получают из аммиачных или аммиачно-цитратных электролитов. Для получения сплава, содержащего 35 % W, применяют следующий электролит:

Состав, г/л *:	
вольфрам	10
кобальт	10
сульфат аммония	250—300
едкий натр	18
аммиак (25 %-ный), мл/л	120
Режим осаждения:	
температура, °C	50—60
катодная плотность тока, А/дм ²	8—12

* Вольфрам вводят в электролит в виде вольфрамата натрия, кобальт — в виде сульфата.

Сплав 19—30 % W с кобальтом можно осаждать из пирофосфатного электролита:

Состав, г/л:	
вольфрамат натрия	18
хлорид кобальта	6
пирофосфат натрия	60
цитрат аммония	11
pH	9,1
Режим осаждения:	
температура, °C	40
катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—0,6

Сплавы вольфрама с железом характеризуются высокой твердостью и износостойкостью. Микротвердость сплава 54 % W с железом составляет 4,8 ГПа, а сплава 88 % W с железом 8,7 ГПа. Для осаждения сплавов вольфрама с 40—70 и 20—30 % Fe соответственно используют:

Электролит № 1

Состав, г/л:

вольфрамат натрия	42—45
сульфат железа (II)	10
лимонная кислота	66
аммиак	До pH=8

Режим осаждения:

температура, °C	70
катодная плотность тока, А/дм ²	5

Электролит № 2

Состав, г/л:

вольфрам (металлический)	45
сульфат железа (II)	25
хлорид аммония	300
сегнетова соль	150

Режим осаждения:

температура, °C	70
катодная плотность тока, А/дм ²	5—10

Коррозионностойкие сплавы вольфрама с хромом (весьма стойкие к действию соляной, азотной, серной и фтористоводородной кислот) осаждают из следующего электролита:

Состав, г/л:

хромовый ангидрид	200
сульфат аммония	2,5—3
вольфрамовый ангидрид	100
цитрат аммония	300
pH	7—8

Режим осаждения:

температура, °C	70
катодная плотность тока, А/дм ²	2—3

Осадки — блестящие, без трещин. Твердость покрытий сплавом 0,5 % вольфрама с хромом достигает 15 ГПа.

5.12.13. ОСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Молибден — металл серебристо-белого цвета, атомная масса 95,9, валентность 3, 4, 6, 8. Плотность молибдена 10,2, температура плавления 2620 °C. Твердость молибдена может колебаться от 7 до 10 ГПа. Удельное электросопротивление $0,048 \cdot 10^{-3}$ мОм·м.

Молибден растворим в азотной кислоте и царской водке при нагревании; в соляной и серной кислотах устойчив.

Стандартный электродный потенциал молибдена по отношению к его трехвалентным ионам равен —0,2 В, к шестивалентным 0.

Молибденовые покрытия могут применяться как антикоррозионные для защиты изделий в некоторых агрессивных средах,

а также как антифрикционные при дополнительной обработке шершавыми соединениями.

Электролитическое выделение молибдена из водных растворов, как и вольфрама, затруднено. Тонкие блестящие покрытия молибдена могут быть получены из следующего электролита:

Состав, г/л:	
молибдат аммония	10
фтористоводородная кислота	25
Режим осаждения *:	
температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм ²	100

* Аноды нерастворимые из платнированного титана или графита.

Толщина покрытий 2—3 мкм.

При изменении соотношения компонентов и режима электролиза в электролите могут быть получены чериые покрытия. Применяемый электролит:

Состав, г/л:	
молибдат аммония	100
фтористоводородная кислота	10
pH (корректируется аммиаком)	~5
Режим осаждения:	
температура, °C	40
катодная плотность тока, А/дм ²	5

Покрытия молибдена на меди можно получить из неводного форматного электролита, который содержит от 1 до 5 г молибдата натрия на 100 мл формамида. Осаждение проводят при температуре 20—25 °C и катодной плотности тока 0,04—0,08 А/дм²; аноды графитовые. Добавление в электролит ионов O_4^{2-} в соотношении к молибдату 1 : 100 улучшает качество осадков. Процесс проводят при поддержании над поверхностью ванны атмосферы азота.

Для получения покрытий молибденом большой толщины рекомендуется осадить его из расплавов:

Состав, массовая доля (%):	
хлормолибдат калия	25
хлорид калия	37,5
хлорид натрия	37,5
Режим осаждения:	
температура, °C	600
катодная плотность тока, А/дм ²	3

Толщина молибденовых покрытий может достигать 500 мкм. Известны составы, в которых хлорид натрия заменен хлоридом лития.

Для осаждения химически стойких и износостойких сплавов молибдена с 70—80 и 65—99 % Ni соответственно используют:

Электролит № 1

Состав, г/л:	
сульфат никеля (в пересчете на металл)	4

молибденовый ангидрид (в пересчете на металл)	12
сегнетова соль	200
аммиак	До pH=10
Режим осаждения *:	
температура, °C	25—40
катодная плотность тока, А/дм ²	7—10

* Аноды — сплав никеля с 30 % Мо.

Электролит № 2

Состав, г/л:	
сульфат никеля (в пересчете на металл)	40—45
молибдат натрия	0,1—10
пирофосфат натрия	160—180
хлорид аммония	20—30
pH	8,5—9,0
Режим осаждения *:	
температура, °C	40
катодная плотность тока, А/дм ²	1—5

* Аноды — никель и молибден.

Для осаждения сплавов молибдена с кобальтом применяют сульфатные, аммонийные, цитратные, тартратные, пирофосфатные электролиты. Для осаждения сплавов с высокими магнитными характеристиками используют сульфатный электролит, содержащий сульфат кобальта, молибдат натрия, сульфат магния, борную кислоту и цитрат натрия.

Для осаждения износостойких сплавов молибдена с 45—70 и 90 % Fe соответственно используют:

Электролит № 1

Состав, г/л:	
сульфат железа	2—10
молибдат натрия	30
лимонная кислота	20
аммиак	До pH=6+8
Режим осаждения:	
температура, °C	45—70
катодная плотность тока, А/дм ²	0,7—1,0

Электролит № 2

Состав, г/л:	
хлорид железа	28
молибдат аммония	8
фторид аммония	88—90
сульфат аммония	2
pH	1
Режим осаждения:	
температура, °C	18—50
катодная плотность тока, А/дм ²	5—20

5.13. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

5.13.1. ВВЕДЕНИЕ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) и покрытия, осаждаемые без наложения тока (КП), получили за последние двадцать лет значительное развитие. В отличие от классических

гальванических и химических осаждаемых покрытий, получаемых преимущественно как однофазные, КЭП и КП являются многофазными и их следует рассматривать как частный случай композиционных материалов. Композиционные покрытия создаются в тех случаях, когда предусматривается получение новых свойств, улучшение коррозионных и прочностных показателей, повышение жаропрочности и окалинстойкости. Образцами композиционных материалов являются чугуны, стали, другие сплавы и ряд классических гальванических покрытий, осаждаемых из обычных электролитов (никель, медь, серебро и др.), поскольку они содержат гетерофазно до 1—5 % субмикровключений основных соединений, сульфидов, цианидов, оксидов основного или легирующего металла, а также неосаждаемых металлов (Be, Al, Ti, Zr и др.), присутствующих в электролите [5.32]. Это видно по значительным колебаниям свойств осаждаемых из электролитов различного состава покрытий (твердости, электрического сопротивления, коррозионной стойкости и т. д.).

5.13.2. НАНЕСЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Гальванические композиционные покрытия наносят из электролитов-суспензий. Это известные или вновь предлагаемые электролиты, модифицированные добавками высокодисперсных порошков или микроволокон.

Частицы оксидов, сульфидов, нитридов и др. зарастиваются при электроосаждении металлом, закрепляясь на поверхности изделия в металлической матрице.

Получены и исследованы КЭП с матрицей из Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, In, Sn, Pb, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Pt и сплавов Cd—Bi, Sn—Zn, Pb—Sn, Ni—Mn, Co—Ni, Fe—Zn, Ni—P [5.32]. Вторая фаза в этих покрытиях — вещества различной природы (Al_2O_3 , SiO_2 , SiC, TiB_2 , MoS_2 , $MoSi_2$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ и др.). Из саморегулирующихся электролитов-суспензий [5.4, 5.32] получают сплавы Cu—Sb, Ag—Sb, Au—Sb, Ag—Cu, Au—Cd, Cu—Cd, при химическом способе осаждения получены КП с матрицами из меди и серебра, а также из сплавов Ni—P, Co—P и Ni—B [5.32].

5.13.3. ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА И СУСПЕНЗИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Для создания КЭП и КП часто используют произвольно составленные суспензии: в готовый электролит вводят дисперсное вещество в количестве 5—100 г/л. Химически осаждаемые покрытия получают и при концентрации частиц 1—10 г/л. Для получения труднообразуемых КЭП концентрацию 2-й фазы в электролите доводят до 500 г/л и более. В последнем случае объемная концентрация 2-й фазы достигает для $\alpha-Al_2O_3$ ($\rho = 4,0$) 12,4 %, для α -кварца ($\rho = 2,64$) 16,0 %. При высоких концентрациях 2-й фазы

происходит некоторое разбавление электролита, т. е. уменьшение активной концентрации растворенных веществ. В большинстве случаев объемная доля 2-й фазы в электролите составляет лишь 2—5 %. Особенности расчетов КЭП и суспензий для их получения описаны в работах [5.32, 5.33].

Гидрофильные и стойкие в растворах электролитов порошки (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SiC , металлы, карбонаты, сульфаты) образуют классические суспензии, в которых скорость седиментации частиц при диаметре $d > 0,1$ мкм пропорциональна их плотности, квадрату размера и температуре и обратно пропорциональна вязкости электролита. Суспензии с частицами микро- ($d = 0,1 \div 1$ мкм) и особенно субмикроразмеров ($d < 0,1$ мкм) при отсутствии химического взаимодействия с электролитом длительно устойчивы и без перемешивания. Гидрофобные частицы (графит, MoS_2 , α -BN, сера, тальк) требуют для образования однородной суспензии предварительного смачивания электролитом, использования органических растворителей, применения ультразвукового или другого физического воздействия.

Для достижения конкретных и устойчивых свойств покрытий необходимы: точное знание природы вещества 2-й фазы, предварительная профилактическая обработка его кипечением с выдержкой в отдельной порции электролита или среде с величиной pH, близкой к pH электролита. Следует фиксировать изменения pH и внешнего вида частиц и раствора (появление осадка, изменение окраски и концентрации иона осаждаемого металла, вязкости, плотности раствора, появление посторонних ионов в электролите). Необходимость учета этих факторов определяется тем, что:

1) технические металлические порошки (Cu, Ni, Co, W, Al и др.) содержат до 1—5 % примесей серы, углерода, кремния, хлоридов, металлов [5.32], способных независимо от соосаждения 2-й фазы изменить структуру и состав матрицы или привести к получению некачественных покрытий. При высокой дисперсности порошков заметна и скорость взаимодействия с H_3O^+ - или OH^- -ионами;

2) сверхтвердые порошки боридов, карбидов, нитридов, силицидов d -элементов часто содержат примеси других веществ, обусловленные методом их получения [5.32]. Они низкодисперсны ($d < 40 \div 50$ мкм), но склонны к взаимодействию с кислой средой. Так, для боридов возможно образование ионов TiO^{2+} , ZrO^{2+} , H_3BO_3 и выделение атомарного водорода, который в свою очередь восстанавливает ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Pb^{2+} до металлического состояния;

3) многие виды порошков непостоянны по составу. В частности, различные марки технического графита («сажа») и порошков из них согласно ГОСТ 8295—73, ГОСТ 5420—74, ГОСТ 18191—78, ГОСТ 17022—81, ТУ 51-690—75 и ТУ 38-11543—75 могут содержать серу (0,2—0,7 %), летучие вещества, теряемые при 950 °C (6—18 %), хлориды (от 0,1 до ненормируемых количеств), обла-

дать зольностью от 0,1 до 22 % и pH водной вытяжки от 5,4 до 10. Размеры частиц колеблются от 10 нм до долей миллиметра.

5.13.4. ОБЩИЕ СВОЙСТВА КЭП И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

КЭП значительно прочнее чистых и гомофазных материалов [5.32]. Улучшение от введения волокон наступает при превышении их длины над диаметром более чем в 4—10 раз. Наибольшей прочностью обладают ультрамикро- и микрокомпозиционные покрытия. Описанные в литературе КЭП лишь в небольшой доле относятся к этой категории из-за использования в основном макрочастиц (1 мкм и более).

Упрочнение КЭП и повышение их твердости и износостойкости оценивается относительно контрольных покрытий (без включения частиц) для покрытий с матрицей из никеля [5.9, 5.32]:

2-я фаза	Нет	O ₂	Al ₂ O ₃	TiC	Cr ₂ C ₃	SiC	NbC	C
Микротвердость, ГПа	3,0	4,3	4,6	4,7	4,7	5,0	5,1	5,7

Повышение твердости в данном случае является функцией не только природы частиц, но и их дисперсности, количества и распределения в матрице.

Наиболее распространены КЭП с матрицей из никеля. Они получают из суспензий, приготовленных в основном из двух типов электролитов: сульфатхлоридного и сульфаматного, содержащих соответственно 300 г/л NiSO₄·7H₂O и 250—400 г/л Ni(NH₂SO₃)₂, а также до 60 г/л NiCl₂·6H₂O, 30 г/л H₃BO₃. pH электролитов 3,5—5,2. Температура 40—60 °C. Катодная плотность тока 5—10 А/дм².

Величины внутренних напряжений у КЭП в ряде случаев значительно ниже, чем у контрольных [5.9, 5.32]: у КЭП Fe—Al₂O₃ в 2—3 раза, у Ni—TiC в 5—6 раз. В присутствии дисперсных частиц предупреждается образование трещин в напряженных покрытиях железом, хромом и его сплавами. Частицы TiC в Ni-КЭП в 2—5 раз понижают наводороживание из-за деполяризации разряда ионов Ni²⁺.

Неэлектропроводящая 2-я фаза занимает 1—20 % объема покрытия, однако в случае покрытий, работающих как контактные слои, это несущественно сказывается на значении проводимости вследствие дискретного распределения частиц в матрице.

Заметное снижение размеров субзерен матрицы — одна из причин существенного повышения прочности КЭП.

Одной из первых областей применения КЭП с матрицей из никеля было изготовление абразивного инструмента, особенно алмазного, эксплуатация которого привела к значительной интенсификации обработки материалов, скорости бурения [5.32].

В автомобильной промышленности широко применяются многослойные покрытия никель—никель (КЭП) — хром или так назы-

ваемые никель-сил покрытия [5.32]. Они обладают в 3—4 раза более высокой коррозионной стойкостью в атмосфере благодаря наличию тонкого слоя никеля (0,25—0,5 мкм), содержащего субмикрометровые частицы SiO_2 , Al_2O_3 и других веществ. Благодаря присутствию этих частиц последующий верхний тонкий слой хрома (0,25 мкм) становится микропористым, обеспечивающим такое равномерное микрораспределение коррозионных процессов по поверхности покрытия, при котором распространение коррозии до основы (железа) происходит за очень длительное время, поэтому на защищаемой поверхности ржавчина не проявляется. Эффективная для повышения коррозионной стойкости микропористость составляет 10^5 — 10^7 пор/см².

Значительное распространение нашли также покрытия с матрицей из кобальта и железа, выделяемые из известных сульфатных или хлоридных электролитов.

Износостойкость КЭП $\text{Co—Cr}_3\text{C}_2$ в сравнении с другими покрытиями показана ниже [5.32]:

КЭП	$\text{Co—Cr}_3\text{C}_2$	Ni—W	Cr—ZrB_2
Относительный износ:			
при 200 °C	0,7	1—3	0,4—2,6
» 600 °C	0,02	0,06	0,01—0,1

Объемная доля Cr_3C_2 в указанном КЭП 28—32 %. КЭП отличается хорошим сцеплением со многими металлами, его микротвердость равна 4,6—6,0 ГПа. При 650 °C покрытие начинает заметно окисляться. Рекомендовано использовать его для защиты деталей авиационных двигателей, камер электродвигателей и деталей автомобилей.

Покрытия $\text{Fe—Al}_2\text{O}_3$, Fe—B , Fe—MoS_2 , Fe—C , Fe—TiO_2 в тонких слоях и как гальванопластический материал обладают многими преимуществами композиционных покрытий: повышенной износостойкостью, хорошим сопротивлением рекристаллизации и меньшими внутренними напряжениями и трещиноватостью [5.32]. Рекомендуются как вторая фаза многие сверхтвердые бориды, карбиды, силициды (необходимо учитывать их нестойкость в кислых растворах электролитов железнения).

Для практического использования рекомендуются также КЭП с матрицей из меди и серебра [5.32] при нанесении их из распространенных электролитов. Вторая фаза в этих покрытиях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\alpha\text{-BN}$, C , MoS_2 , BaSO_4 . Она приводит к повышению твердости покрытий с 0,8—1,0 до 1,3—1,6 ГПа, проявлению самосмазывающих свойств, сокращению способности к наволакиванию при работе на истирание. Перспективны с точки зрения снижения износа и увеличения срока эксплуатации КЭП с матрицей из золота при наличии ультрамикродисперсных частиц твердой смазки (MoS_2 , C и др.).

Следует отметить также КЭП $\text{Al—Al}_2\text{O}_3$, выделяемый из суспензии на основе тетрагидрофуранового электролита [5.32], КЭП

Al—В, Al—SiO₂ из эфиргидридного и КЭП Al—В (волокна) из эфиранизольного электролита. Во всех случаях электроосаждения алюминия как матрицы необходимо использовать защищенные от воздуха ванны.

Выходы по току алюминия близки к 100 %. Содержание Al₂O₃ в слоях покрытий достигает 15—25 %. Слои покрытия толщиной 8—10 мкм беспористы.

5.13.5. РАЗНОВИДНОСТИ СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Были развиты новые направления получения КЭП, перспективные благодаря возможности решения ряда технических задач. Среди них следует отметить:

1. Электроосаждение ультрамикроразнокомпозиционных покрытий, образующихся непосредственно из «прозрачных» электролитов или коллоидных растворов. Таким образом осаждаются нетускнеющие покрытия серебром, в которых 2-й фазой являются основные соединения бериллия, алюминия и других неосаждаемых металлов. Классические покрытия никелем, медью, железом также могут быть получены различных составов и свойств путем регулирования условий образования труднорастворимых оснований и солей соответствующего металла. Покрытия Ag—Re, Ni—Re, Ag—Sb, Ni—Mo, Cu—Zn и другие представляют многофазные покрытия с диспергированными в межзеренном пространстве матрицы частицами оксидов или оснований легирующего металла.

2. Использование саморегулируемых электролитов-суспензий [5.4, 5.32] для осаждения покрытий сплавами двух и более металлов (Cu—Sb, Ag—Sb, Au—Sb, Cd—Zn и др.). Принцип способа: слабо растворимая в электролите дисперсная фаза является регулятором (по мере разряда перешедшего в раствор иона) концентрации одного из компонентов. Отсутствует необходимость вследствие этого в растворимом аноде и его смене, а также корректировка электролита.

3. Использование динамического действия движущихся абразивных частиц или их заменителей (полотно, круги) для многократного увеличения скорости осаждения металла из-за снятия концентрационной поляризации. Скорость нанесения покрытий Cu, Ni, Cr, Sn, Zn, Fe можно довести до 0,5—2 мкм/с.

4. Образование КЭП на аноде. Исходя из того, что анодное окисление алюминия приводит к образованию сложной многофазной и пористой системы, представилась возможность и для включения 2-й фазы в анодный слой или воздействия на структуру и свойства этого слоя через дисперсную фазу. Под влиянием частиц SiO₂, TiO₂, BaSO₄ фазовый анодный оксид алюминия может заметно изменить электроизоляционные и другие физические свойства.

5.13.6. ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПРИ НАНЕСЕНИИ КЭП

Преобразование существующих классических ванн для нанесения покрытий из суспензий заключается в обеспечении контакта поверхности катода с дисперсной фазой. Перемешивание (пропеллерное, барботированием, вибрацией, вращением части электролизера и т. д.) может быть турбулентным и ламинарным. Для макрочастиц наиболее целесообразным, помимо перемешивания суспензии, представляется использование силы тяжести: «наносное» осаждение, т. е. расположение катода-образца горизонтально в густой суспензии, использование поля центрифуги или коллоидной системы, в которой дисперсные частицы находились бы во взвешенном состоянии.

Микро- и особенно ультрамикрочастицы 2-й фазы могут контактировать с катодом и в отсутствие перемешивания. Несомненно, что наличие дисперсной фазы, склонность ее к агрегированию или седиментации требует и определенных приемов для сохранения суспензии.

Созданы и предложены различные приспособления для электроосаждения КЭП. При этом используются прямоугольные, конические и цилиндрические вращающиеся электролизеры [5.32, 5.33]. Электродное пространство в них может быть разделенным, подача суспензии непрерывной и периодической.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 5.1. Справочник по электрохимии/Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 486 с.
- 5.2. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальваностега. Л.: Машиностроение, 1981. 269 с.
- 5.3. Ямпольский А. М. Меднение и никелирование. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
- 5.4. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 296 с.
- 5.5. Попилов Л. Я. Советы заводскому технологу: Справочное пособие. Л.: Лениздат, 1975. 264 с.
- 5.6. Блестящие электролитические покрытия/Под ред. Ю. Ю. Матулиса. Вильнюс: Минтис, 1969. 615 с.
- 5.7. Семашко С. П., Бубялис Ю. С.//Исследования в области осаждения металлов: Материалы XVIII республиканской конференции электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс, 1981. С. 101—106.
- 5.8. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.
- 5.9. Сайфуллин Р. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25, № 2. 238 с.
- 5.10. Вячеславов П. М. Новые электрохимические покрытия. Л.: Лениздат, 1972. 264 с.
- 5.11. Вайнер Я. В., Дасоян М. А. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1972. 464 с.
- 5.12. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979, 352 с.
- 5.13. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.
- 5.14. Матулис Ю. Ю.//Защита металлов. Т. 19, № 3. 1983. С. 355—365.
- 5.15. Лайнер В. И., Кругликов С. С., Бельский М. А., Семина Е. В.//Защита металлов. 1967. Т. 3, № 5. С. 633—635.

- 5.16. *Беленький М. А.* Новый электролит блестящего никелирования с выравнивающими добавками. М.: ГОСИНТИ, 1965. № 3—65—2351/77. 15 с.
- 5.17. *Беленький М. А., Мирская Р. С.* Черное никелирование мелких стальных изделий насыпью в колоколе. М.: ГОСИНТИ, 1967. № 3—67—917/27. 7 с.
- 5.18. *Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т.* Основы гальваностегии. М.: Металлургиздат, 1957. 647 с.
- 5.19. *Мелков М. П.* Твердое осталивание автотракторных деталей. М.: Авто-трансиздат, 1962. 272 с.
- 5.20. *Петров Ю. Н.* Гальванические покрытия при восстановлении деталей. М.: Машгиз, 1965. 158 с.
- 5.21. Руководство по восстановлению деталей локомотивов способом гальваниче-ского осталивания. М.: Транспорт, 1970. 58 с.
- 5.22. Гальванотехника благородных и редких металлов/*Вячеславов П. М., Гри-лихес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г.* Л.: Машиностроение, 1970. 112 с.
- 5.23. Электролитические сплавы/*Федотьев Н. П., Бибилов Н. Н., Вячеславов П. М.* Грилихес С. Я. М.; Л.: Машгиз, 1962. 100 с.
- 5.24. *Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г.* Гальваническое золочение, се-ребрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1981. 215 с.
- 5.25. *Курноскин Г. А., Флеров В. Н.*//Защита металлов, 1977. Т. 13 вып. 2. С. 243—245.
- 5.26. Прикладная электрохимия/Под ред. *Ротмилна А. А.* Л.: Химия, Ленин-градское отделение, 1974. 535 с.
- 5.27. *Хотянович С. И.* Электроосаждение металлов платиновой группы. Виль-нюс: Мохалас, 1976. 148 с.
- 5.28. Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и ред-кими металлами: Материалы Всесоюзной научно-техн. конференции. Харьков, 1972. 150 с.
- 5.29. Электроосаждение благородных и редких металлов/Под ред. *Л. И. Ка-данера.* Киев: Техніка, 1974. 161 с.
- 5.30. *Виноградов С. Н.* Электроосаждение сплавов палладии. Саратов: Саратов-ский ун-т, 1978. 92 с.
- 5.31. *Каданер Л. И.* Электроосаждение благородных и редких металлов. М.: ГОСИНТИ, 1962. 60 с.
- 5.32. *Сайфуллин Р. С.* Неорганические композиционные материалы. М.: Химия 1983. 304 с.
- 5.33. *Сайфуллин Р. С.* Комбинированные электрохимические покрытия и мате-риалы. М.: Химия, 1972. 168 с.; Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.
- 5.34. *Беленький М. А., Иванов А. Ф.* Электроосаждение металлических пок-рытий: Справочник. М.: Металлургия, 1985. 288 с.

6

СХЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Технологические операции по нанесению покрытий можно разде-лить на следующие основные группы.

1. Травление поверхности металла.
2. Механическая подготовка поверхности.
3. Обезжиривание поверхности.

4. Активирование или осветление поверхности.
 5. Нанесение специального проводящего слоя, особенно при гальванопокрытии легких металлов, пластмасс.
 6. Нанесение металлопокрытия.
 7. Специальная обработка покрытий с целью улучшения их коррозионных и функциональных свойств.
 8. Полирование покрытия.
 9. Контроль качества и толщины слоя покрытия.
- Большинство покрытий наносят в один слой (цинк, кадмий, олово, свинец, большинство сплавов и т. д.).

Защитно-декоративные покрытия наносят в два-три и более слоев. Особенно это касается нанесения комбинированных защитно-декоративных покрытий медь—никель—хром. Основные схемы нанесения этих покрытий следующие:

- медь (при осаждении из цианидных ванн) — никель—хром;
- никель—медь (из нецианидных ванн) — никель—хром;
- медь (цианидная) — никель полублестящий — никель блестящий — никель-сил-хром.

Технологический процесс нанесения металлопокрытий зависит также от габаритов изделий. Большинство деталей покрывают на специальных приспособлениях — подвесках — в стационарных ваннах или автоматических линиях. Мелкие изделия — болты, гайки, различного рода иглы и т. д. — покрывают насыпью во вращающихся барабанах или колоколах, на сетках. При большом объеме производства для покрытия мелких изделий используют барабанные и колокольные автоматические линии.

Ниже приводится перечень наиболее часто применяемых технологических операций по нанесению различных химических и электрохимических покрытий:

1. Пескоструйная, дробеструйная обработка или обкатка шариками.
2. Химическое травление (полирование).
3. Электрохимическое травление (полирование).
4. Снятие травильного шлама.
5. Шлифование основного металла.
6. Механическое полирование.
7. Загрузка изделий в барабаны или колокола.
8. Галтовка.
9. Изоляция поверхности, не подлежащей покрытию.
10. Сушка.
11. Монтаж на подвесочные приспособления.
12. Обезжиривание химическое.
13. Обезжиривание электрохимическое на катоде.
14. Обезжиривание электрохимическое на аноде.
15. Активирование химическое.
16. Активирование электрохимическое.
17. Осветление.
18. Анодная обработка.

19. Нанесение проводящего слоя.
20. Покрытие.
21. Промывка в непроточной воде.
22. Полирование (шлифование) покрытия.
23. Предварительный контроль.
24. Пассивирование покрытия.
25. Термическая обработка покрытия.
26. Окрашивание.
27. Наполнение.
28. Специальная обработка покрытия.
29. Выгрузка изделий из барабанов или колоколов.
30. Демонтаж изделий с подвесочных приспособлений.
31. Снятие изоляции.
32. Сушка.
33. Технический контроль толщины и качества покрытия.

Последовательность операций по нанесению наиболее распространенных видов гальванических и химических покрытий указана в табл. 6.1 (в скобках — операции, применяемые в отдельных случаях при необходимости).

Большинство операций технологического процесса нанесения металлопокрытий сопровождается промывкой. Качество выполнения этой операции во многом определяет качество подготовки изделий и самого процесса нанесения покрытия. Особое значение имеет операция непроточной промывки после нанесения покрытия (так называемая промывка в «эконом-баке» — операция 21, табл. 6.1). Эта операция позволяет значительно уменьшить расход химикатов на корректировку ванн покрытия, снизить до десяти раз концентрацию компонентов электролитов в сточных водах.

Обычно промывку производят в холодной воде. Промывку в теплой или горячей воде применяют после обезжиривания, хроматирования, травления легких сплавов, анодирования, химического оксидирования черных металлов и перед сушкой покрытых изделий.

Обрабатываемые изделия промывают методами погружения и струйным, а также комбинированным способом — последовательно погружением и струйным методом в одной и той же ванне [при двух- и трехступенчатой противоточной (каскадной) промывке — только в последней ванне].

Погружной способ промывки рекомендуется применять при обработке на подвесках деталей, имеющих пазы, щели, углубления и т. д., а также при покрытии деталей насыпью в барабанах, колоколах, сетках; струйный — при покрытии на подвесках деталей простой конфигурации; комбинированный — при промывке на подвесках деталей средней и сложной конфигурации, не имеющих пазов, углублений, а также при промывке изделий после обработки в трудно смываемых растворах.

Для промывки рекомендуется применять только проточную воду. Нормы обмена воды в промывных ваннах: от 0,5 до 2 объемов в час.

ТАБЛИЦА 6.1

**ПРИМЕРНЫЕ СХЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

№ п/п	Наименование процесса	Последовательность операций *
1	Защитно-декоративное покрытие деталей на подвесках в стационарных ваннах и автоматических линиях	(1) ^{*2} , (2), (4), 5, (6), 11, (12), 13, 14, 15, 20, 21, (30) ^{*3} , (22) ^{*2} , (23), (11), (13), (14), (15), 20 ^{*4} , 21, 30, 32, 33
2	Покрyтия мелких изделий насыпью в барабанах или колоколах, а также в барабанных или колокольных автоматических линиях	7, (2), 8, (12), 13, 14, 15, 20, 21, (24), (21), 32, 33
3	Однослойные покрытия	(1), (2), (4), 7 или 11, (12), 13, 14, 15, 20, 21, (24), (25), 29 или 30, 32, 33
4	Твердое хромирование	5, (9), (10), 11, (12), 13, 14, 15 или 18 ^{*5} , 20, 21, (30), (31), (32), (22), (12), (32), 33
5	Двухслойное хромирование	(5), 11, 12, 13, 14, 15, 20, 18 ^{*6} , 20 ^{*7} , 21, 30, (22), (12), 32, 33
6	Пористое хромирование	5, (9), (10), 11, 13, 14, 16, 20, 21, (30), (31), (32), 22, 23, 11, (9), (10), 12, 18 ^{*8} , 21, (31), 32, 33
7	Железнение	11, (2), (4), 5, (12), 13, 14, 15, 18, 20, 21, (22), (12), (32), (25), 33
8	Гальванопокрытие легких металлов	11, 12, 2, 17, 19, 20, 21, (25), 30, 32, 33
9	Гальванопокрытие коррозионно-стойких сталей и некоторых цветных металлов	11, (12), 13, 14, 3 или 16, (19), 21, 20, 21, 30, 32, 33
10	Меднение под цементацию	9, 10, 11, (12), 13, 14, 15, 20, 21, 30, 32, 31, 32, 33
11	Химические металлические покрытия	5 или 8, 11 или 7, (12), 13, 14, 15, 20, 21, (32), (25), 30 или 29, 33
12	Оксидирование алюминия и его сплавов	11, (12), 13, 15, (2) или (3), 20, 21, (26), 27, 30, 32, 33
13	Оксидирование, фосфатирование	(2), (4), 11, (12), 13, 14, 15, 20, 21, 30, 32, (11), 28, (30), 32, 33
14	Окрашивание металлов и металлических покрытий	11, (12), 13, (14), 15, (20) ^{*9} , 21, 26, 21, 32, 30, 28, 33

^{*1} Наименование операций — см. на с. 327. ^{*2} Операции проводятся в случае необходимости, в зависимости от состояния поверхности обрабатываемой детали, назначения и функциональных свойств покрытия. ^{*3} При получении матовых покрытий. ^{*4} Нанесение второго и последующих слоев многослойных покрытий производится по той же схеме. ^{*5} Анодную обработку стальных деталей допускается проводить в ванне хромирования. ^{*6} Электрохимическую обработку хромового покрытия проводят на катоде в ванне хромирования. ^{*7} Второй слой хромового покрытия можно наносить в той же ванне хромирования, изменяя режим электролиза. ^{*8} Анодное травление хромовых покрытий производят в ванне хромирования. ^{*9} При необходимости нанесения на обрабатываемое изделие металлического покрытия, подлежащего окрашиванию.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Гальванические магнитные покрытия получили широкое распространение в производстве вычислительной техники. Основные области их применения — магнитные пленки, используемые в различных запоминающих и логических устройствах, металлизированные носители информации в магнитных барабанах и дисках внешних запоминающих устройств, покрытия магнитных головок.

Запоминающий элемент на цилиндрической магнитной пленке представляет собой участок проволоки из немагнитного материала, на поверхности которого электрохимическим способом нанесена анизотропная магнитная пленка толщиной ~ 1 мкм.

Магнитное состояние пленки описывается следующими статистическими параметрами: коэрцитивной силой H_c , характеризующей критическое поле движения доменной стенки; полем анизотропии H_k , которое служит мерой сил анизотропии, противодействующих повороту вектора намагниченности, и характеристикой процесса вращения; углом скоса α , характеризующим отклонение вектора намагниченности по оси легкого намагничивания; угловой дисперсией $\Delta\alpha$, описывающей поперечные колебания легких осей. Типичные цилиндрические магнитные пленки имеют параметры: $H_c = 120$ А/м; $H_k = 300$ А/м; $\alpha \leq 1^\circ$; $\Delta\alpha \leq 2^\circ$.

Запоминание информации в магнитных барабанах и дисках на магнитном носителе основано на преобразовании изменения электрического сигнала во времени в соответствующее ему состояние намагниченности носителя вдоль дорожки записи. Магнитный носитель практически в течение неограниченного времени может сохранять последовательность состояний намагниченности. Магнитное состояние носителей описывается остаточной магнитной индукцией B_r , коэрцитивной силой H_c и коэффициентом прямоугольности петли гистерезиса β .

Увеличение значений коэффициентов прямоугольности и добротности (H_c/B_r) магнитного носителя способствует повышению плотности записи. Этого можно добиться также путем снижения толщины рабочего слоя. В современных накопителях толщина магнитного слоя составляет примерно 0,05—0,5 мкм. Магнитная индукция слоя $\sim 1,0$ Тл, коэрцитивная сила — в интервале от 16 до 80 кА/м. Важным требованием является также износостойкость и коррозионная стойкость магнитоносителя. Величина β находится в пределах 0,45—0,8.

Цилиндрические магнитные пленки изготавливают из магнитно-мягких сплавов, чаще всего железоникелевых.

Минимальные значения угловой дисперсии наблюдаются у пленок, состав которых близок к составам с нулевым значением магнитострикции ($\sim 80\%$ Ni и 20% Fe).

С ростом толщины снижаются значения H_c и H_k у железоникелевых пленок, за исключением тех, которые обогащены никелем более чем на 95% . Дисперсия с ростом толщины также проявляет тенденцию к спаду. Козрцитивная сила связана с толщиной выражением $H_c = At^{-1/3}$, где t — толщина пленки.

В тройном сплаве Ni—Fe—Co содержание кобальта обычно не превышает 3% , при этом значения H_c и H_k только немного превышают значения этих параметров для сплава Ni—Fe.

Введение третьего, чаще парамагнитного металла, существенно расширяет диапазон магнитных характеристик осадков и позволяет с большей надежностью и легкостью управлять их свойствами.

В ряду магнитно-твердых пленок из сплавов Co—Ni, Co—W, Co—P, Co—Ni—P толщиной $0,1$ — $0,7$ мкм значения козрцитивной силы увеличиваются от $14,5$ до $74,3$ кА/м. Остаточная индукция составляет $0,5$ — $0,79$ Тл (для сплава Co—Ni $0,97$ — $1,2$ Тл). Козффициент прямоугольности петли гистерезиса $0,56$ — $0,93$. Наилучшим козффициентом квадратичности обладают сплавы Co—Ni, наихудшим Co—P. Пленки Co—W, Co—Ni—P занимают промежуточное положение, их магнитные параметры мало меняются с изменением толщины пленки. Подробную библиографию по структуре, составу и магнитным свойствам пленок можно найти в работе [7.1].

7.2. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ К ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЮ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

Первые слои осажденного покрытия повторяют контуры и несовершенства подложки, поэтому желательно использовать относительно гладкие подложки с как можно более случайным расположением кристаллов. Желательно применять подложки, близкие по кристаллической структуре и постоянной решетки к осаждаемому сплаву. Несоответствие постоянных решетки материала подложки и магнитной пленки приводит к появлению растягивающих или сжимающих напряжений, влияющих на магнитные характеристики. Кроме того, козффициенты линейного расширения материала подложки и магнитной пленки должны быть достаточно близкими.

Подложка должна отвечать также определенным конструктивным и технологическим требованиям. В зависимости от материала подложки изменяются свойства двойного электрического слоя и характер процессов, сопровождающих электролитическое выделение магнитного сплава на катоде. Поскольку проволоочная подложка служит в запоминающем устройстве разрядной шиной, она должна обладать малым удельным сопротивлением. Наиболее

полно всем перечисленным требованиям удовлетворяет бериллиевая бронза.

Для магнитных дисков используют алюминиевый сплав Д16МП, корпуса роторов магнитных барабанов изготавливают из сплавов АК4, АК6, Д16, содержащих добавки меди, магния, никеля, железа, кремния [7.2].

При подготовке поверхности основы магнитного диска или ротора барабана выполняют операции обезжиривания заготовки в ацетоне, бензине, венской извести, травления в растворах ортофосфорной кислоты (Д16МП) или едкого натра и тринатрийфосфата при 60—70 °С (материал ротора барабана), осветления в азотной кислоте. Затем следует цинкатная обработка при комнатной температуре [7.1; 7.3].

Электролитическую очистку поверхности подложки из бериллиевой проволоки проводят в течение 2—15 мин в растворе состава: 100—200 г/л хлорида натрия, 50—100 г/л этилового спирта, 1—5 г/л ПАВ (анионное, катионное или нейтральное); pH = 5,5 ÷ ÷ 8,5; температура 20—45 °С; катодная плотность тока 0,03—0,05 А/см².

Электролитическое полирование бериллиевой бронзы ведут в растворе ортофосфорной кислоты, например в электролите, в котором массовая доля этой кислоты составляет 85 %. Температура 65 °С; анодная плотность тока 1,6—2,2 А/см².

Гладкая поверхность с неровностями меньше 50 нм получается за 40 с.

7.3. ОСАЖДЕНИЕ ПОДСЛОЯ

Электрохимическая обработка снижает степень шероховатости подложки, устраняя на ее поверхности некоторые микродефекты, но не может устранить влияние структуры подложки на магнитное покрытие. Для этого применяют подслои, чаще всего из меди, который служит своеобразным демпфером между подложкой и магнитной пленкой. Этот способ используют при производстве цилиндрических магнитных пленок (ЦМП), а также магнитных дисков и барабанов. Под осаждение цилиндрических магнитных пленок рекомендуется двойное покрытие медью [7.4]. В этом случае сначала наносят покрытие из электролита № 2 (см. табл. 7.1). Покрытия толщиной 1,7—1,9 мкм обладают равномерностью и хорошей адгезией к поверхности подложки. Второе покрытие — медью из электролита № 1 толщиной 0,4—0,5 мкм. Вместо электролита № 2 можно использовать пирофосфатный электролит (табл. 7.1, № 3).

Для усиления жесткости проволоочной подложки, повышения ее механических свойств, а также для улучшения магнитных свойств ЦМП и уменьшения угловой дисперсии можно рекомендовать нанесение подслоя никельоловянного сплава (29—40 % Ni) из электролита № 4 (см. табл. 7.1).

ТАБЛИЦА 7.1

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОДСЛОЯ
И РЕЖИМЫ ИХ РАБОТЫ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит *								
	№ 1 (Cu)	№ 2 (Cu)	№ 3 (Cu)	№ 4 (Sn—Ni)	№ 5 (Zn)	№ 6 (Ni)	№ 7 (Ni—P)	№ 8 (Ni—Co)	№ 9 (Ni—Fe—Co)
Состав, г/л:									
сульфат меди . . .	220— 240	220	—	—	—	—	—	—	—
серная кислота . . .	50—80	70	—	—	—	—	—	—	—
Cl-ион, мг/л . . .	—	30	—	—	—	—	—	—	—
фторборат меди . . .	—	—	182	—	—	—	—	—	—
борфтористоводо- родная кислота . . .	—	—	15	—	—	—	—	—	—
борная кислота . . .	—	—	15	—	—	—	—	—	—
хлорид олова . . .	—	—	—	50	—	—	—	20	25
хлорид никеля . . .	—	—	—	250	—	15	12	—	—
фторид аммония . . .	—	—	—	40	—	—	—	—	—
аммиак (35 %-ный раствор), мл/л . . .	—	—	—	35	—	—	—	—	—
гипофосфит натрия . . .	—	—	—	—	—	—	25	—	—
хлорид аммония . . .	—	—	—	—	—	—	13	—	—
хлорид цинка . . .	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—
хлорид натрия . . .	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—
едкий натр	—	—	—	—	10,5	—	—	—	—
сульфат никеля . . .	—	—	—	—	—	100	—	120	208
сульфат (II) железа . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	6,6
персульфат аммо- ния	—	—	—	—	—	30	—	—	—
лаурилсульфат нат- рия	—	—	—	—	—	—	—	—	0,42
ацетат натрия . . .	—	—	—	—	—	10	—	—	—
сахарин	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8
сульфат кобальта . . .	—	—	—	—	—	—	—	120	1,15
хлорид калия . . .	—	—	—	—	—	—	—	15	—
сегнетова соль . . .	—	—	—	—	—	—	15	—	—
лимонная кислота . . .	—	—	—	—	—	—	20	—	—
добавка «А»	—	—	0,5— 5,0	—	—	—	—	—	—
добавка «ОС»	—	—	0,5— 2,0	—	—	—	—	—	—
pH	—	—	2,0	2,5	—	—	9,0	5,2— 5,4	3,0
Режим осаждения:									
катодная плот- ность тока, А/дм² . . .	0,2— 0,6	45— 50	6—40	0,6— 4	—	1—3	—	1,5	3
температура, °С . . .	20—25	30	30	50—70	—	18— 25	70	40	20

* В скобках — состав покрытия.

Путем нанесения тонких слоев (30—40 нм) сплавов Ni—P [7.5] и Ni—Co [7.6] управляют магнитными характеристиками пленок. Такого же типа слои используют и при изготовлении многослойных магнитных пленок, когда магнитожесткий никель-кобальтовый слой или никельфосфорный слой с аморфной структурой чередуется с рабочим анизотропным слоем из магнитомягкого сплава (чаще всего железоникелевого). В качестве стабилизирующего подслоя можно использовать сплав Ni—Fe—Co толщиной 0,8 мкм.

При цинкатной обработке заготовок для магнитных дисков и корпусов роторов магнитных барабанов можно применять электролит № 5 (табл. 7.1), для последующего осаждения никеля и меди (толщиной 0,3—0,5 мкм) — электролиты № 6 и 1 соответственно. Слой меди толщиной 0,5 мкм наносят послойно. Общее число слоев не должно превышать трех, промежуточные слои следует подвергать обточке. Механическую обработку проводят алмазным точением или абразивной доводкой. И в этом случае в качестве подслоя можно использовать сплав Ni—P [7.3].

7.4. ОСАЖДЕНИЕ МАГНИТНОГО СПЛАВА

Составы электролитов и условия осаждения магнитомягких пленок приведены в табл. 7.2.

Пермаллоевые пленки составов, близких к составу с нулевой магнитострикцией, получают из сульфатного, пирофосфатного, фторборатного, сульфаматного электролитов (соответственно составы № 1, № 5, № 6, № 7, табл. 7.2), пленки сплавов Fe—Ni—Co и Fe—Ni—Cu из сульфатного и хлоридного электролитов (составы № 2 и 3, табл. 7.2). Составы этих покрытий и их магнитные свойства приведены в табл. 7.3 [7.1; 7.5; 7.8].

Пленки состава 97 % Fe, 3 % Ni могут быть получены из хлоридного электролита (состав № 4, табл. 7.2).

Изменение pH в пределах 1,5—3,5 в растворах простых электролитов мало влияет на состав осадка и, следовательно, на магнитные свойства.

Температура электролитов колеблется в диапазоне 20—90 °C, причем магнитные характеристики сплавов в этом температурном интервале зависят от изменения состава осадка [7.7].

Вследствие аномального соосаждения металлов группы железа концентрация солей никеля обычно в 10—30 раз превышает концентрацию солей железа. Борная кислота играет роль буфера; кроме того, она способствует уменьшению коэрцитивной силы покрытий. Соли калия, натрия, магния добавляют для увеличения проводимости раствора. Сахарин вводят для снижения внутренних напряжений в сплаве и получения равномерных покрытий. При введении сахараина наблюдается уменьшение коэрцитивной силы, что вызвано уменьшением размеров кристаллов осадка (с 65 до 30 нм) и его шероховатости [7.7]. Сегнетову соль вводят для по-

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
МАГНИТОМЯГКИХ ПЛЕНОК

Состав электролита и режим осаждения	Электролит						
	№ 1 (Ni—Fe)	№ 2 (Ni—Co—Fe)	№ 3 (Ni—Fe—Cu)	№ 4 (Ni—Fe)	№ 5 (Ni—Fe)	№ 6 (Ni—Fe)	№ 7 (Ni—Fe)
Состав, г/л:							
сульфат никеля . .	212	208	—	—	—	—	—
сульфат кобальта . .	—	1,15	—	—	—	—	—
сульфат (II) желе- за	15	5,97	—	—	—	—	—
сульфат магния . .	60	60	—	—	—	—	—
хлорид никеля . .	—	—	10	10	71—143	—	—
хлорид железа . .	—	—	315	285	22—44	—	—
хлорид кальция . .	—	—	180	238	—	—	—
хлорид меди . . .	—	—	1,25	—	—	—	—
пирофосфат калия .	—	—	—	—	174—348	—	—
фторборат никеля .	—	—	—	—	—	180—230	—
фторборат железа .	—	—	—	—	—	10—30	—
борфтористоводо- родная кислота . .	—	—	—	—	—	50—70	—
сульфамат никеля .	—	—	—	—	—	—	366—375
сульфамат железа .	—	—	—	—	—	—	11—12
борная кислота . .	25	25	—	—	—	2—8	—
сахарин	0,5— 1,0	0,83	—	—	—	0,4	1—3
лаурилсульфат нат- рия	0,1	0,42	—	—	—	—	—
сегетова соль . .	30,0	—	—	—	—	—	15—20
соляная кислота . .	—	—	10 ⁻⁸	—	—	—	—
pH	3,2	2,95	0,8—1	1,0	8,0	1,6—1,9	2,5—2,7
Режим осаждения *:							
катодная плотность тока, А/дм ² . . .	0,5	0,3	86	9	25	0,5—5,0	1—3
температура, °С . .	20	20	15	77—87	58—60	20—30	25—30

* Для электролита № 2 напряженность магнитного поля равна 158,6 А/м.

вышения срока службы электролита, лаурилсульфат натрия — для снижения поверхностного натяжения и пористости в осадках.

Пропорциональное увеличение концентрации сульфатов никеля и железа и повышение температуры улучшают магнитные свойства осадков. При повышении температуры уменьшаются внутренние напряжения осадков. Однако при значительном росте температуры двухвалентное железо окисляется и выпавший гидроксид может ухудшить магнитные характеристики. При перемешивании электролита толщина диффузионного слоя падает.

ТАБЛИЦА 7.3

СОСТАВЫ МАГНИТОМЯГКИХ ПОКРЫТИЙ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

№ пп.	Состав покрытия, массовая доля	d , мкм	H_c , А/м	H_k , А/м	β
1	79 % Ni; 21 % Fe	$\leq 1,0$	90 -120	200—300	—
2	74 % Ni; 2,7 % Co; 23,2 % Fe	0,3	107	293	—
3	82—88 % Ni; 4—6 % Fe; 8—12 % Cu	—	1200	—	0,9
4	3 % Ni; 97 % Fe	0,6	1 000—12 000	—	—
5	68 % Ni; 16 % Fe; 16 % Cu	0,04	500	400	—

Для устойчивого электрохимического процесса необходимо $d \leq r$, где r — радиус цилиндрического проволочного катода; d — толщина диффузионного слоя.

В случае использования тонких проволочных катодов ($r \approx 10^{-2}$ см) необходимо перемешивание; с ростом интенсивности перемешивания уменьшается величина d .

В процессе осаждения магнитных покрытий следует учитывать влияние магнитного поля Земли и ориентацию гальванической ванны по отношению к этому полю, а также магнитные поля, создаваемые током осаждения. Экранирование ванны осаждения способствует получению магнитных пленок с меньшим углом скоса и большей прямоугольностью петли гистерезиса в направлении легкой оси. С ростом напряженности направленного магнитного поля влияние магнитного поля Земли и поля тока осаждения становится менее заметным и при 10—20-кратном превышении не оказывает существенного воздействия на направление индуцированной анизотропии.

7.5. МАГНИТОТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ

Составы электролитов и условия осаждения магнитотвердых сплавов приведены в табл. 7.4, состав осадков и магнитные свойства — в табл. 7.5 [7.7].

Для электроосаждения сплавов кобальта можно использовать кислые и щелочные электролиты [7.9]. Наибольшее распространение получили кислые электролиты, в том числе сульфатные, хлоридные, сульфаматные, фторборатные, сульфатно-хлоридные. Из кислых электролитов предпочтение отдается сульфатным. Их достоинством является утойчивость: анионы сернокислых солей не восстанавливаются на катоде и не окисляются на аноде. Сульфатные электролиты менее токсичны и агрессивны, чем хлоридные и сульфаматные, обладают высокой электропроводностью, могут быть весьма концентрированными, так как сульфаты хорошо

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ МАГНИТОТВЕРДЫХ ПЛЕНОК

Состав электролита и режим осаждения	Электролит										
	№ 1 (Co—Ni)	№ 2 (Co—Ni)	№ 3 (Co—Ni)	№ 4 (Co—P)	№ 5 (Co—Ni—P)	№ 6 (Co—Mn—P)	№ 7 (Co—Mn—P)	№ 8 (Co—Mn—P)	№ 9 (Co—W—Mn)	№ 10 (Co—W—V)	№ 11 (Co—W)
Состав, г/л:											
сульфат никеля	110—120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
сульфат кобальта	130—140	—	—	—	—	—	200	140—200	50	50	110
сульфамат никеля	—	225	—	—	—	—	—	—	—	—	—
сульфамат кобальта	—	225	—	—	—	—	15	—	—	30	30
борная кислота	20—30	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
хлорид калия	4—5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
хлорид магния	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
никель	—	—	(10)	—	—	—	—	—	—	—	—
кобальт	—	—	(50)	—	—	—	—	—	—	—	—
хлорид никеля	—	—	10	—	120—140	—	—	—	—	—	—
хлорид кобальта	—	—	—	200—240	120—140	200	—	—	—	—	—
дигидрофосфат аммония	—	—	—	25—50	8—10	25	10	6—16	—	—	—
хлорид аммония	—	—	—	—	80—100	—	—	—	—	—	—
хлорид марганца	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—

Состав электролита и режим осаждения	Электролит										
	№ 1 (Co-Ni)	№ 2 (Co-Ni)	№ 3 (Co-Ni)	№ 4 (Co-P)	№ 5 (Co-Ni-P)	№ 6 (Co-Mn-P)	№ 7 (Co-Mn-P)	№ 8 (Co-Mn-P)	№ 9 (Co-W-Mn)	№ 10 (Co-W-V)	№ 11 (Co-W)
Состав, г/л:											
сульфат марганца . . .	—	—	—	—	—	—	25	—	8—160	—	—
сульфат натрия . . .	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
фторид натрия	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
персульфат аммония . .	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
сульфат магния	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—
лимонная кислота . . .	—	—	—	—	—	—	—	23—90	—	—	200
молибдат натрия	—	—	—	—	—	—	—	2,5—7,5	—	—	—
додецилсульфат натрия	—	—	—	—	—	—	—	0,3	—	—	—
вольфрамат натрия . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	25
ванадат натрия	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—
трилон Б	—	—	—	10—15	—	—	—	—	—	—	—
pH	4—5	1—3	3—4	1,8—2,2	4—5	2—4,5	2,5	4—6	5	5	9,1—9,8
Режим осаждения:											
катодная плотность, А/дм²	1,0—2,0	1,0—3,0	1,0—3,0	1,0—1,5	10,0—15,0	1,0—10,0	1,5	10,0	0,5	0,5	10,0
температура, °С	40—50	18—25	18—25	20—40	20—40	20—40	18—20	20—60	35	35	—

ТАБЛИЦА 7.8

СОСТАВ ОСАДКОВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Состав сплава, массовая доля	Толщина, мкм	H_c , кА/м	β	B_r , Тл
65—85 % Со; 15—35 % Ni	—	≤ 24	0,65—0,75	—
80 % Со; 20 % Ni	—	≤ 40	—	—
96—97 % Со; 3—4 % Р	—	48—64	0,55—65	0,5—0,6
85 % Со; 14 % Ni; 1 % Р	—	48—56	0,55—65	0,4—0,6
94 % Со; 1 % Мп; 5 % Р	—	48—64	0,65—0,85	0,6—0,7
77 % Со; 20 % Мп; 3 % Р	—	≤ 48	0,7	—
8,6 % Мо; 2,6 % Р, остальное кобальт	—	36	0,65—0,7	0,56
15—30 % W; 1—5 % Мп, остальное кобальт	0,2—0,6	30—55	0,7—0,8	0,3—0,6
10—30 % W; 0,1—1 % V, остальное кобальт	0,5—0,58	30—80	0,7—0,8	0,3—0,6
75 % Со; 25 % W	—	24—32	0,7	—

растворяются в воде, а осадки из этих электролитов содержат меньше водорода, чем осадки, полученные, например, из хлоридных электролитов при тех же условиях.

Сульфаматные электролиты мало устойчивы, сложны в приготовлении, и на практике их используют сравнительно мало. Процесс восстановления ионов металлов из этих электролитов происходит с довольно высоким выходом по току, поэтому можно получать покрытия при повышенных плотностях тока. Присутствие в электролите ионов хлора в ряде случаев улучшает режим работы ванны, поэтому хлориды часто используют вместе с другими анионами, такими как сульфаты и сульфаматы в смешанных сульфат-хлоридных электролитах.

Из щелочных электролитов для осаждения сплавов кобальта наибольшее значение имеют пирофосфатные. Их преимущества состоят в том, что состав осадка практически не зависит от условий осаждения, а задается процентным содержанием солей в растворе. Пирофосфатные электролиты имеют хорошую рассеивающую способность, повышенные выходы по току, высокую производительность.

При осаждении сплава кобальта с вольфрамом, молибденом и в некоторых других случаях можно использовать также аммонийные и аммонийноцитратные электролиты.

Выбор аниона производят, исходя из требований, предъявляемых к электролиту, составу и свойствам получаемых покрытий. Влияние аниона иногда может быть решающим в формировании структуры и получении характеристик покрытий и определяется его объемом, зарядом и склонностью к комплексообразованию.

По величине коэрцитивной силы (кА/м) магнитотвердые покрытия никелькобальтовых сплавов располагаются в следующем порядке: из сульфаматных электролитов получают покрытия с ко-

эрцитивной силой до 40 кА/м, из сульфатных — до 24 кА/м, из хлоридных — до 17,5 кА/м, из фторборатных — до 12,5 кА/м. Сплавы Co—Ni, полученные из этих электролитов, обладают наибольшей коэрцитивной силой и коэффициентом прямоугольности петли гистерезиса 0,65—0,75 при содержании 70 % Co.

Состав электролита в значительной степени влияет на состав сплава и его магнитные характеристики. С увеличением отношения Ni^{2+}/Co^{2+} в электролите от 1 : 1 до 5 : 1 содержание никеля в сплаве увеличивается от 5 до 40 %. С увеличением концентрации электролита коэрцитивная сила сплава падает.

Органические добавки в количестве до 100 мг (тиомочевина и ее производные, сероуглерод, тиосемикарбазид и др.) увеличивают содержание никеля в сплаве до 30 % и соответственно способствуют увеличению коэрцитивной силы. Из неорганических добавок для улучшения магнитных свойств сплава используют в основном роданиды.

Электролит для осаждения сплавов Co—Ni очень чувствителен к металлическим и органическим загрязнениям, поэтому при его составлении следует пользоваться особо чистыми реактивами.

Сплав Co—P может быть получен из сульфатных или хлоридных электролитов (см. табл. 7.4), содержащих гипофосфит натрия или аммония. Наибольшей коэрцитивной силой обладают сплавы, содержащие 3—4 % P. Уменьшение плотности тока, понижение pH электролита и повышение температуры приводят к увеличению содержания фосфора в сплаве. Сплав Co—Ni—P осаждают из хлоридных или сульфатных электролитов, используемых при осаждении сплава Co—P с добавлением гипофосфита натрия. При этом с увеличением содержания в растворе гипофосфита натрия коэрцитивная сила и прямоугольность петли гистерезиса осадка увеличиваются. При концентрации в растворе 2 г/л NaH_2PO_3 в пленке состава 85 % Co и 14 % Ni содержится 1 % P.

Высококоэрцитивный сплав Co—Ni—P ($H_c = 48 \div 56$ кА/м, $B_r = 0,4 \div 0,6$ Тл) содержит около 3 % P.

Для получения блестящих коррозионностойких покрытий Co—Ni—P с низкими внутренними напряжениями рекомендуется вводить в электролит (№ 5, табл. 7.4) блескообразующие добавки БК-1 в количестве 1,5—2 г/л и БК-2 в количестве 0,5—1 г/л при уменьшении плотности тока до 0,02 А/см² [7.10].

Сплав Co—Mn—P с большим содержанием кобальта (94 % Co; 1 % Mn; 5 % P; $H_c = 48 \div 64$ кА/м; $\beta = 0,65 \div 0,85$; $B_r = 0,6 \div 0,7$) получают из электролита № 6 (табл. 7.4).

Сплав Co—Mn—P с содержанием 77 % Co, 20 % Mn и 3 % P ($H_c < 48$ кА/м; $\beta = 0,7$) может быть осажден из электролита № 6 (табл. 7.4) [7.11].

Магнитотвердый сплав Co—Mo можно осаждать из кислых электролитов кобальтирования, вводя в раствор, состоящий из 125 г/л сульфата кобальта, 100 г/л сульфата магния, 30 г/л борной кислоты, молибдат натрия [7.12], а также из щелочных элект-

ролитов. Состав аммиачного электролита: 15 г/л молибдена, 3 г/л кобальта, 100 г/л сульфата аммония, 50 мл/л аммиака (25 %-ного). Катодная плотность тока 0,02—0,04 А/см²; выход по току 35—50 %.

В литературе имеются сведения о возможности применения цитратного электролита для осаждения пленок Co—Mo, используемых в технике магнитной записи.

Введение в кобальтмолибденовый сплав фосфора улучшает магнитные характеристики сплава и повышает его коррозионную стойкость.

Для получения этого сплава можно рекомендовать электролит № 8 (табл. 7.4). Состав сплава и его магнитные свойства приведены в табл. 7.5. Выход по току 68—78 % [7.13].

Увеличение содержания молибдена в сплаве соответствует уменьшению содержания фосфора. С ростом pH электролита содержание молибдена и фосфора в сплаве уменьшается. Включение молибдена и совместно молибдена и фосфора в сплав сопровождается деполяризацией.

Сплавы Co—W, Co—W—V, Co—W—Mn, Co—W—P осаждают большей частью из сульфатных электролитов кобальтирования с соответствующими добавками ванадата натрия, сульфата марганца, гипофосфита аммония или натрия (см. табл. 7.4).

Имеется ряд общих закономерностей, характерных для осаждения кобальта с вольфрамом, ванадием, марганцем, фосфором, а также с молибденом и платиной [7.12].

Уменьшение плотности тока, увеличение pH и температуры способствует увеличению процентного содержания соосажающихся с кобальтом компонентов и увеличению коэрцитивной силы; остаточная намагниченность при этом снижается. С увеличением толщины пленок от 0,1 до 10 мкм содержание вольфрама, ванадия, марганца, а также молибдена и платины уменьшается; падают и величины H_c и β , остаточная намагниченность увеличивается. Содержание фосфора, а также магнитные свойства сплава Co—W—P практически не зависят от толщины покрытий.

Соосаждение вольфрама, марганца и ванадия, а также молибдена, фосфора и платины с кобальтом происходит в результате образования в прикатодном слое геля основных соединений соосажающихся металлов и последующего его электрохимического восстановления с образованием сплава.

Введение в сплав Co—W марганца, ванадия, фосфора в небольших количествах способствует росту H_c до 55—80 кА/м и β до 0,75—0,8; в то же время коэрцитивная сила пленок состава 75 % Co—25 % W составляет 24—32 кА/м, а $\beta \approx 0,7$ (см. табл. 7.4 и 7.5).

Из цитратных электролитов (№ 11, табл. 7.4) получают сплавы, имеющие $H_c = 40 \div 48$ кА/м. При этом наибольшее влияние на магнитные свойства сплава оказывает плотность тока и pH электролита.

Сплав Co—Pt осаждают из сульфатного электролита кобальтирования с добавкой платинохлористоводородной кислоты [7.12].

Сплав Co—Pt обладает высокими магнитными свойствами и применяется в качестве постоянных магнитов. Максимум H_c при осаждении пленок толщиной 0,2—0,3 мкм наблюдается в области составов, отвечающих 50—75 % Pt. Это может быть связано с образованием интерметаллических соединений CoPt и CoPt₃ ($H_c = 48 \div 56$ кА/м).

7.6. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

Этим способом получают пленки никеля, железа, кобальта и их сплавов из щелочных и кислых растворов. Кислые растворы достаточно устойчивы в условиях высокой температуры (до 87 °C) и позволяют получать осадки высокого качества. При этом скорость процесса резко возрастает с повышением температуры. Если для восстановления металлов используется гипофосфит натрия, то осадки содержат фосфор. Количество фосфора в пленках,

ТАБЛИЦА 7.6

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ
КОБАЛЬТА И ЕГО СПЛАВОВ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит								
	№ 1 (Fe—Ni)	№ 2 (Ni—P)	№ 3 (Co—P)	№ 4 (Co—Ni)	№ 5 (Co)	№ 6 (Co—P)	№ 7 (Co—Ni—P)	№ 8 (Co—Ni—P)	№ 9 (Co—Ni—P)
Состав, г/л:									
сульфат (II) железа	30	—	—	—	—	—	—	—	—
сульфат никеля	30	—	—	—	—	—	—	—	—
тартрат калия	50	—	—	—	100	—	—	—	—
цитрат натрия	50	100	100	—	—	100	100	100	110
дигидрофосфат натрия	5—25	10	20	—	—	30	30	30	30
хлорид никеля	—	30	—	5,0	—	—	21	15	9
хлорид кобальта	—	—	30	3,0	14	30	9	15	21
хлорид аммония	—	50	50	—	—	50	50	50	50
гидразин	—	—	—	50	58	—	—	—	—
pH	—	8—9	9—10	—	11,8	8,0— 9,5	8,0— 9,5	8,0— 9,5	8,0— 9,5
Режим осаждения:									
температура, °C	До 87	—	—	—	95	90	90	90	96
скорость осаждения, мкм/ч	—	—	—	—	4,5	10— 12,5	10— 12,5	10— 12,5	10— 12,5

полученных химическим осаждением из щелочных растворов, меньше (5—7 %) по сравнению с пленками, полученными из кислых электролитов (до 15 %). Соответствующим выбором режима осаждения можно получать пленки, сопоставимые по своим характеристикам с пленками, осаждаемыми электролитическим методом. Этому способствует также возможность управления магнитными свойствами путем варьирования содержания фосфора.

Это, а также возможность осаждения магнитных покрытий на неметаллические подложки (стекло, керамику, пластмассы и др.) способствует проявлению интереса к этому методу. Подробные сведения об этом методе даны в литературе [7.14]. Составы электролитов и условия осаждения — см. в табл. 7.6 [7.15].

Сплав Co—P (94,2 % Co и 5,8 % P) имеет $H_c = 12$ кА/м, сплав Co—Ni—P (44,5 % Co, 49,4 % Ni и 6,1 % P) — 16 кА/м. Магнитная индукция сплава Co—Ni—P с увеличением содержания кобальта увеличивается с 0,45 до 1,0 Тл [7.16].

Введение цинка в сплав Co—P повышает коэрцитивную силу с 25,5 до 59 кА/м. При химическом восстановлении сплава Co—Zn—P на латуни, предварительно активированной $PdCl_2$, пленки толщиной $\sim 0,5$ мкм имели $H_c = 59$ кА/м. При содержании 4 % Zn коэффициент прямоугольности петли гистерезиса возрастал с 0,7 до 0,8.

7.7. СТАБИЛИЗИРУЮЩИЙ ОТЖИГ ПЛЕНОК

С течением времени в пленках может наблюдаться недопустимое изменение анизотропии, коэрцитивной силы, дисперсии и других магнитных свойств, что соответственно приводит к снижению их эксплуатационных характеристик. На процессы старения влияют гомогенизация, окисление, диффузия и др. Для предупреждения старения цилиндрических пленок производят их отжиг в магнитном поле. Обычно отжиг ведут при 320 °C в течение 1—1,5 мин. Свойства магнитотвердых сплавов также меняются в результате термической обработки. Коэрцитивная сила сплава Co—Ni—P достигает максимума после отжига при 350 °C, а сплава Co—P — при 450 °C. Наибольший коэффициент прямоугольности (0,9) для сплава Co—Ni—P получен после отжига при 250 °C.

7.8. НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Магнитные тонкопленочные запоминающие элементы для защиты от воздействия внешних дестабилизирующих факторов покрывают лаком (например, композицией эпоксидного лака с твердым наполнителем). Лучший результат достигается при нанесении химически стойких металлов — золота, платины, родия, сплава Ni—Sn (для ЦМГП), композиции из пироуглерода, дисульфида молибдена (для защиты магнитотвердых покрытий).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 7.1. Гинберг Т. А., Ратько О. И. //ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25, № 2. С. 160—168.
- 7.2. Гриднев В. Н., Малов А. Н., Яншин А. А. Технология элементов ЭВА. М.: Высшая школа, 1978. 287 с.
- 7.3. Гинберг А. М. //ЖВХО им. Д. И. Менделеева. Т. 25, № 2. 1980. С. 152—160.
- 7.4. Замулюкин А. Т., Нурмухамедов Г. М., Манакова И. Г. //Вопросы радиоэлектроники, Сер. ЭВТ. 1974. № 6. С. 104—110.
- 7.5. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
- 7.6. Братова М., Михайлов М. //Защита металлов, 1979. Т. 15, № 2. С. 232.
- 7.7. Вячеславов П. М. Сплавы никеля, железа и кобальта//Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1977. С. 48—64.
- 7.8. Иванов Г. Д. //Магнитные металлические пленки в микроэлектронике. М.: Советское радио, 1980. С. 71—74.
- 7.9. Walker R., Cruise B. //Metal Finish. 1978. V. 76, № 5. P. 25—29.
- 7.10. Кирилов В. А. //Материалы семинара «Твердые износостойкие гальванические покрытия». М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1980. С. 25—28.
- 7.11. Шкловская Н. И. и др. //Защита металлов. 1977. Т. 13, № 2. С. 240—243.
- 7.12. Рачинская В. С., Матулис Ю. Ю. //Труды VI международного colloквиума по ТМП. Минск: Высшая школа, 1974. С. 314—320.
- 7.13. Шувалова М. А., Казначей Б. Я., Садаков Г. А. //Защита металлов. 1977. Т. 13, вып. 5. С. 621.
- 7.14. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 207 с.
- 7.15. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 74 с.
- 7.16. Горбунова К. М. //Защита металлов, 1976. Т. 12, № 1. С. 24—29.

8

===== ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА И УЛЬТРАЗВУКА В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

8.1. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ

Периодический ток представляет собой такой электрический ток, мгновенное значение которого повторяется через равные промежутки времени. Различные формы и параметры периодического тока получают коммутацией постоянного тока, а помощью электрических или механических устройств, а также преобразованием переменного тока промышленной частоты.

Периодический ток характеризуется длительностью периода τ , амплитудой $I_{\max}$, мгновенным значением катодного (прямого) и анодного (обратного) тока I_k и I_a , длительностью протекания катодного τ_k и анодного τ_a токов, а также временем перерыва тока $\tau_{\text{пер}}$. Период $\tau = \tau_k + \tau_a + \tau_{\text{пер}}$. В общем случае катодный и

анодный токи представляют собой функции времени $I_K = f_1(t)$, $I_A = f_2(t)$. Средний ток (эффективный), протекающий через ванну гальванического осаждения и определяющий скорость осаждения металла, равен

$$I_{\text{эфф}} = \int_0^{\tau_K} I_K dt / \tau_K - \int_0^{\tau_A} I_A dt / \tau_A. \quad (8.1)$$

В практике электроосаждения металлов применяют периодический ток различных видов.

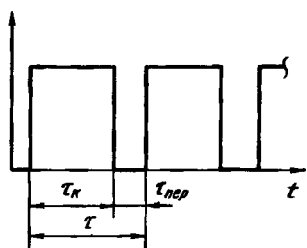


Рис. 8.1. Прерывистый ток

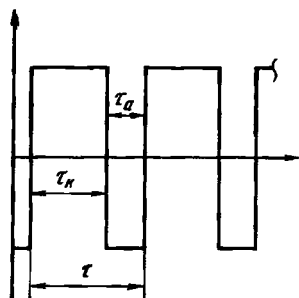


Рис. 8.2. Реверсированный ток (переменной полярности) с одинаковой амплитудой катодного и анодного тока

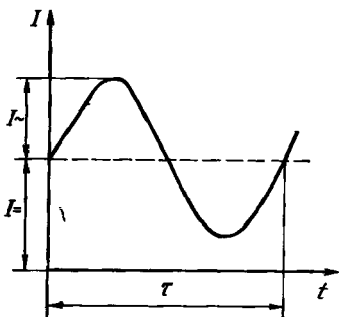


Рис. 8.3. Постоянный ток с наложением переменного при $I > I_~$

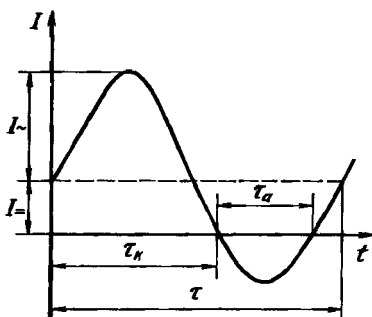


Рис. 8.4. Постоянный ток с наложением переменного при $I < I_~$

1. Периодический ток, полученный коммутацией постоянного: — прерывистый ток,

$\tau = \tau_K + \tau_{\text{пер}}$ (рис. 8.1);

— реверсированный ток (переменной полярности) с одинаковой амплитудой катодного и анодного тока

$\tau = \tau_K + \tau_A$ (рис. 8.2).

2. Периодический ток, полученный преобразованием переменного синусоидального тока:

— постоянный ток с наложением переменного (рис. 8.3, 8.4);

- пульсирующий ток, полученный однополупериодным выпрямлением (рис. 8.5);
- то же, с регулируемой длительностью импульса (рис. 8.6);
- постоянный ток с наложением обратного тока однополупериодного выпрямления (шунтированный диод) (рис. 8.7);
- переменный ток с независимым регулированием прямого и обратного тока (два параллельно включенных с полярностью навстречу диода (рис. 8.8);

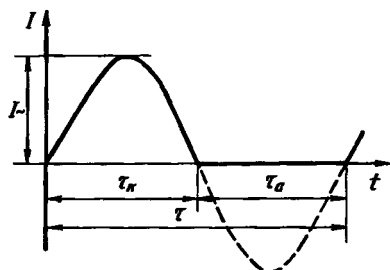


Рис. 8.5. Пульсирующий ток, полученный однополупериодным выпрямлением

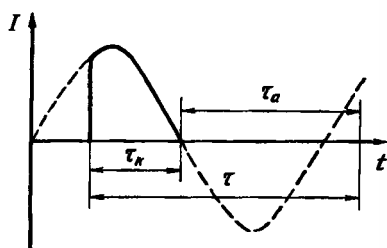


Рис. 8.6. Пульсирующий ток, полученный однополупериодным выпрямлением с регулируемой длительностью импульса

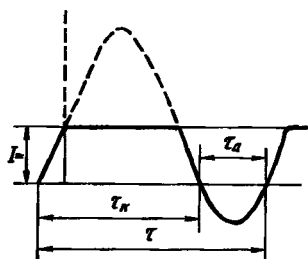


Рис. 8.7. Постоянный ток с наложением обратного тока однополупериодного выпрямления

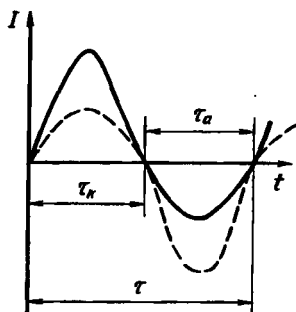


Рис. 8.8. Переменный ток с независимым регулированием прямого и обратного тока

- то же, с отсечкой прямого импульса (рис. 8.9);
 - то же, с отсечкой прямого и обратного импульсов (рис. 8.10).
- В случае применения реверсированного тока необходимым условием электроосаждения является соблюдение соотношения $\tau_K/\tau_A > 1$.

Эффективный ток реверсирования равен

$$I_{p.эфф} = I \frac{A_K \tau_K/\tau_A - A_A}{(\tau_K/\tau_A + 1) 100}, \quad (8.2)$$

где I — коммутируемый постоянный ток, А; A_K — выход по току металла в катодный интервал времени, %; A_A — выход по току в анодный промежуток времени, %.

Если $A_K = A_A = 100$, то

$$I_{p.эфф} = I \frac{\tau_K/\tau_a - 1}{\tau_K/\tau_a + 1}. \quad (8.3)$$

Для прерывистого тока

$$I_{пр.эфф} = I \frac{A_K \tau_K}{(\tau_K + \tau_{пер}) 100} = I \frac{A_K \tau_K / \tau_{пер}}{(\tau_K / \tau_{пер} + 1) 100}. \quad (8.4)$$

При $A_K = A_A = 100\%$ для прерывистого тока

$$I_{пр.эфф} = I \frac{\tau_K / \tau_{пер}}{\tau_K / \tau_{пер} + 1}. \quad (8.4a)$$

В случае периодического тока, полученного преобразованием синусоидального, трудно найти достаточно общее аналитическое

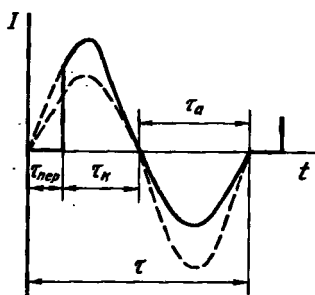


Рис. 8.9. Переменный ток с независимым регулированием прямого и обратного тока с отсечкой прямого импульса

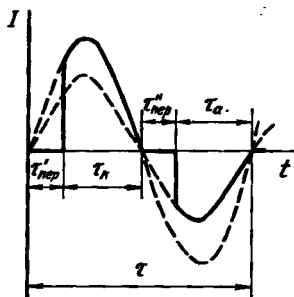


Рис. 8.10. Переменный ток с независимым регулированием прямого и обратного тока с отсечкой прямого и обратного импульсов

выражение для эффективного тока; на практике обычно пользуются приборами, показывающими среднее значение постоянного тока, протекающего в гальванической ванне.

Представим процесс осаждения металла реверсивным током как последовательность прямоугольных импульсов катодного и анодного тока различной длительности.

Процесс электроосаждения металла представляет собой ряд последовательных стадий. Важнейшие из них:

- перенос ионов металла в электролите конвекцией и диффузией;

- электрохимическая стадия — разряд ионов (реакция переноса электрона через границу фаз) с образованием адсорбированных на поверхности атомов металла (ад-атомов);

- поверхностная диффузия образовавшегося атома (ад-атома) к месту встраивания в кристаллическую решетку металла.

Скорость процесса в целом определяется наиболее медленной стадией.

Если наиболее медленной стадией реакции является электрохимическая, т. е. разряд ионов металла, а концентрация ионов

металла в электролите достаточно велика, то зависимость потенциала от времени при электролизе определяется током реакции выделения металла электрохимической реакции I_0 и током заряжения емкости двойного слоя I_c .

Дифференциальное уравнение зависимости потенциала от времени может быть записано следующим образом:

$$Idt = Cd\eta; I = I_c + I_0, \quad (8.5)$$

где C — емкость двойного слоя; η — перенапряжение на электроде, определяемое как разность потенциалов, измеренных в равновесном состоянии (без тока) и при протекании стационарного тока I .

По мере заряжения емкости двойного слоя ток I_c снижается, а ток электрохимической реакции увеличивается; в начальный момент времени $I = I_c$, а в стационарных условиях $I = I_0$.

В случае малых поляризаций ($\eta < 10$ мВ) интегрирование уравнения (9.5) дает:

$$\frac{i_0 t}{C} \left(\frac{1}{b'} + \frac{1}{b''} \right) = \lg \left(1 - \frac{\eta_t}{\eta_\infty} \right), \quad (8.6)$$

где i_0 — ток обмена электрохимической реакции осаждения металла; b' , b'' — наклон поляризационной кривой в уравнении Тафеля для катодного (b') и анодного (b'') процессов; η_t — перенапряжение в момент времени t ; η_∞ — стационарное значение перенапряжения при токе I .

При увеличении поляризующего тока можно пренебречь обратным током, тогда ток осаждения равен

$$I = i_0 \cdot 10^{\eta_\infty/b},$$

а зависимость перенапряжения от времени записывается следующим образом:

$$\frac{It}{bC} = -\lg \frac{10^{\eta_t/b} - (I/i_0)}{1 - (I/i_0)}. \quad (8.7)$$

Характер изменения потенциала при включении тока для относительно высокой поляризации ($\eta > 25$ мВ) показан на рис. 8.11.

В случае быстрой электрохимической реакции и относительно небольшой концентрации разряжающихся ионов скорость процесса определяется диффузией ионов к покрываемой поверхности (конвекция не успевает развиваться за время импульса τ). Потенциал плоского электрода следующим образом зависит от времени после включения тока (рис. 8.12):

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}, \quad (8.8)$$

где φ_0 — характерный потенциал; t — время.

Потенциал быстро достигает некоторого значения, характерного для данной электрохимической реакции, затем медленно увеличивается и, наконец, в момент времени, близкий τ , скачкообразно поднимается до значения, соответствующего протеканию электрохимической реакции при более отрицательном потенциале, например реакции разложения воды с выделением газообразного водорода.

Время τ называют переходным, поскольку концентрация ионов металла в растворе вблизи электрода стремится к нулю. Время τ

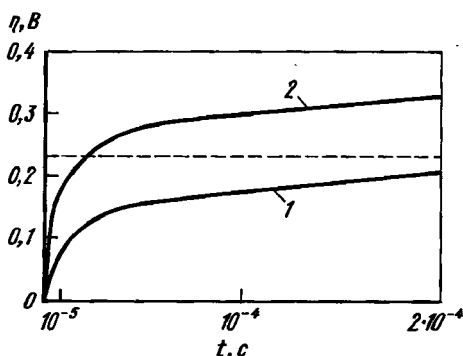


Рис. 8.11. Изменение потенциала по времени после включения тока для замедленной электрохимической стадии при $\eta > 25$ мВ: 1 — $C = 50$ мкФ/см²; $I = 10^{-2}$ А/см², $\eta_{\infty} = 0,24$ В, $I/I_0 = 100$; 2 — $C = 50$ мкФ/см²; $I = 10^{-2}$ А/см², $\eta_{\infty} = 0,36$ В, $I/I_0 = 1000$

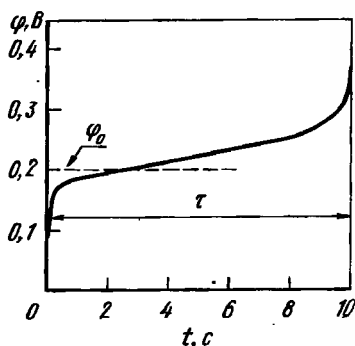


Рис. 8.12. Изменение потенциала во времени после включения тока для замедленной диффузионной стадии

определяется следующим выражением (для случая диффузии к плоскости):

$$\tau = (c_0 n F \sqrt{\pi D} / 2I)^2, \quad (8.9)$$

где c_0 — концентрация ионов металла в растворе; D — коэффициент диффузии; I — плотность тока; n — число электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции электроосаждения; F — число Фарадея.

Таким образом, в процессе нестационарного электролиза характер зависимости потенциала от времени меняется по мере увеличения плотности тока в катодном импульсе. При малых плотностях тока и высокой концентрации разряжающихся ионов металла потенциал быстро достигает стационарного значения. По мере увеличения плотности тока на кинетику процесса начинает оказывать влияние скорость переноса диффузией, и при достаточно большой плотности тока или относительно невысокой концентрации ионов в растворе характер изменения потенциала определяется выражением (8.8).

Таким образом, в случае диффузионных ограничений ток в импульсе при заданной длительности катодного импульса не должен превышать

$$I_{\max} = c_0 n F \sqrt{\pi D / 2} \sqrt{\tau_k}. \quad (8.10)$$

Из уравнения (8.10) следует также, что при уменьшении длительности импульса допустимый ток $I_{\max}$ увеличивается.

При перерыве тока и анодном импульсе тока на аноде протекают следующие явления. За время перерыва тока концентрация вблизи электрода выравнивается вследствие диффузии из глубины электролита. Если время $\tau_{\text{пер}}$ достаточно для полного восстановления концентрации до значения c_0 , то ток последующего катодного импульса определяется выражением (8.10); при меньших $\tau_{\text{пер}}$ максимальный допустимый ток определяется тем значением концентрации, которое установилось на электроде перед включением тока.

При включении анодного (обратного) тока в течение времени τ_a возможны два крайних варианта поведения электрохимической системы в зависимости от природы осаждаемого металла:

1. *Металлы, не образующие прочных оксидных пленок, с небольшим сопротивлением электрохимической реакции* (большим током обмена) — Cu, Zn, Cd, Pb и др. При включении анодного импульса потенциал быстро смещается до стационарного значения, концентрация в приэлектродном слое возрастает и в зависимости от длительности может превысить величину c_0 . Вследствие растворения поверхность металла становится более активной. Как правило, скорость растворения выше на гранях и выступающих участках поверхности — этим объясняется выравнивание покрытия при использовании методов нестационарного электроосаждения металлов.

2. *Металлы, покрываемые на воздухе и при анодной поляризации прочными пленками, пассивирующиеся* (Fe, Ni, Cr, Ag и др.). В период анодного импульса потенциал электрода резко смещается в анодную сторону; одновременно с растворением металла происходит его окисление и образование пассивирующей оксидной пленки.

Таким образом, режим анодного импульса выбирают, исходя из электрохимического поведения металла при его осаждении и растворении. Для металлов первой группы целесообразно применять достаточно длительный анодный импульс, причем плотность тока анодного импульса может быть равна плотности катодного. Для металлов второй группы (пассивирующихся) обычно применяют перерыв тока или короткий анодный импульс небольшой плотности тока.

Несмотря на то что при использовании периодического тока через гальваническую ванну идет также и анодный ток, благодаря значительному увеличению допустимого катодного тока в период τ_k

эффективная плотность тока осаждения металла нестационарными методами выше, чем постоянным током. Это дает возможность интенсифицировать процесс получения покрытий.

8.2. ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА

Ультразвук применяется для интенсификации процессов электроосаждения. Ускорение электрохимических процессов в ультразвуковом поле обусловлено несколькими причинами: снижением перенапряжения металлов, значительным перемешиванием электролита и выравниванием концентрации растворенных веществ в объеме ванны, ускорением дегазации электролита, увеличением активной поверхности при покрытии благодаря ее очистке. Воздействие на электрохимические процессы осуществляют преимущественно в докавитационном режиме с интенсивностью до $2-3 \text{ Вт/см}^2$ во избежание повреждения покрытия и деталей.

Основные факторы воздействия ультразвука на электрохимические процессы; особенно на электроосаждение металлов:

1. Существенное снижение поляризации электроосаждения обусловлено снижением концентрационной поляризации, а также активированием поверхности, десорбцией поверхностно-активных веществ и загрязнений с поверхности электрода. В зависимости от состава электролита и режима воздействия ультразвука поляризация снижается на $40-100 \text{ мВ}$.

2. Интенсивное перемешивание в ультразвуковом поле обусловлено прежде всего «эффектом звукового ветра», возникающим вследствие постоянного смещения частиц жидкости. В кавитационном режиме перемешивающее действие ультразвуковых колебаний усиливается, так как образуются ударные волны, области с перепадом давления и т. д. Толщина диффузионного слоя в докавитационном режиме сокращается до $3-4 \text{ мкм}$, что соответствует, например, частоте вращения дискового электрода более 10 тыс. об/мин ; в кавитационном режиме толщина диффузионного тока может сокращаться до $1,6 \text{ мкм}$. При таких значениях толщины обеспечивается высокая скорость переноса вещества диффузией к поверхности электрода, а следовательно, существенное увеличение допустимой плотности тока осаждения.

3. Ускорение дегазации электролита связано с тем, что воздействие ультразвука существенно изменяет скорость отрыва пузырьков водорода, образующихся одновременно с выделением металла в некоторых процессах электроосаждения (например, хромирования). При этом значительно уменьшаются размеры отрывающихся пузырьков газа, что, по некоторым данным, способствует снижению пористости покрытия и повышению его блеска.

Таким образом, воздействие ультразвука на процесс электроосаждения позволяет существенно улучшить технологию получения покрытий, повысить скорость выделения металла, в отдельных случаях увеличить рассеивающую способность электролитов и

блеск покрытия, снизить их пористость. Применение ультразвука незаменимо для электроосаждения на металлы, покрытые прочной оксидной пленкой (Ti, Al).

8.3. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ РЕВЕРСИРОВАНИИ ТОКА

I. Условия образования кристаллических зародышей в процессе электроосаждения существенно зависят от состояния поверхности, поэтому выбор режима реверсирования тока (τ_a/τ_k , τ_k , τ_a , период τ) оказывают большое влияние на структуру покрытия. Применение реверсированного тока позволяет направленно изменять структуру осадков, создавать ровные блестящие мелкокристаллические осадки, прочно сцепленные с основой, без применения блескообразующих и выравнивающих органических добавок.

II. При перерыве тока или анодном импульсе временно прекращается рост кристаллов электролитического покрытия; в последующем катодном импульсе происходит перераспределение центров кристаллизации и растущих граней кристаллов, что ведет к периодическому изменению структуры осадка и способствует снижению пористости покрытия. Выбор оптимального режима электроосаждения обеспечивает получение беспористого покрытия при меньшей толщине осадка, чем при электроосаждении постоянным током. Кроме того, покрытия, полученные с помощью реверсированного или иного периодического тока, имеют небольшие внутренние напряжения.

III. При электроосаждении металлов на железо и сталь из кислых электролитов часто происходит наводороживание основного металла, так как параллельно реакции разряда ионов осаждаемого металла идет также разряд ионов водорода. В период катодного импульса концентрация разряжающихся ионов металла снижается, в результате чего увеличивается доля тока, затрачиваемого на выделение водорода. Перерыв тока, а также анодный импульс, восстанавливая концентрацию ионов осаждаемого металла, снижают скорость выделения водорода, а следовательно, наводороживание основного металла. Оптимальный выбор режима осаждения периодическим током обеспечивает практически полное прекращение наводороживания основного металла.

8.4. СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

8.4.1. ЦИНКОВАНИЕ

Известны щелочные и кислые электролиты цинкования. Промышленное применение нашли из кислых электролитов — сульфатные, из щелочных — цианидные, цинкатные и аммиакатные.

Кислые электролиты

Применяются в основном для покрытия деталей простой формы из-за недостаточной рассеивающей способности. Цинкование в кислых электролитах при воздействии ультразвука обеспечивает ускорение процесса в 3—5 раз, при реверсировании — в 2—3 раза. Совместное действие реверсированного тока и ультразвука способствует снижению наводороживания основного металла (стали). Состав электролитов и режимы осаждения приведены в табл. 8.1.

ТАБЛИЦА 8.1

**СОСТАВЫ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ
И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	I *	II **	III	IV
Состав, г/л:				
цинка сульфат	200—250	215—250	200	250
натрия сульфат	60—100	100—160	50	75
калия—алюминия сульфат	—	—	40	—
декстрин	—	—	8—10	2
pH	3—3,2	3,4—4,2	3,5—4,5	3,5—4
Режим осаждения:				
полный период τ , с	1—6	—	7	—
катодный период τ_k , с	0,75—4,5	—	6	—
анодный период τ_a , с	0,25—1,5	—	1	—
τ_k/τ_a	3/1	—	6	—
плотность тока, А/дм ²	5—8	5—15	4—6	8,5
частота ультразвука, кГц	—	22	—	22
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	—	0,8—1,1	—	1,07 ***
температура, °C	18—25	18—30	18—25	18—30
Выход по току, %	96—98	—	—	—

* Гладкие светлые покрытия. ** Покрытия деталей несложной конфигурации.
*** Кавитация.

Щелочные электролиты

При использовании цианидных и цинкатных электролитов цинкование с реверсированным током целесообразно проводить в электролитах с относительно небольшим содержанием цинка, при этом обеспечивается высокая рассеивающая способность, полученные покрытия имеют мелкокристаллическую структуру, компактны и хорошо освещаются в слабых растворах азотной кислоты. Состав цианидных и цинкатных электролитов и режимы цинкования приведены в табл. 8.2. Применение ультразвука позволяет в 3—5 раз увеличить скорость осаждения цинка в этих электролитах.

Аммиакатные электролиты используются в качестве замены цианидных, применение ультразвука улучшает рассеивающую способность, снижает пористость покрытий, обеспечивает мелко-

ТАБЛИЦА 8.3

СОСТАВЫ ЦИАНИДНЫХ И ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ЦИНКОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режимы осаждения	Электролит				
	I	II	III	IV	V *
Состав, г/л:					
цинка оксид	19—20	20—45	10—15	30—40	20—45
едкий натр	180	50—100	85—95	70—80	50—100
натрия цианид	—	50—120	35—50	90—100	50—120
олово (в виде станната)	0,3—0,5	—	—	—	—
натрия тиосульфат	—	5	—	—	—
натрия сульфид	—	—	2—4	2—4	0,3—5
глицерин	—	—	—	—	3—5
Режим осаждения:					
полный период τ , с	7,5	—	10—14	11—14	11
катодный период τ_k , с	6,5	—	10—12	10—12	10
анодный период τ_a , с	1	—	1—2	1—2	1
τ_k/τ_a	6,5	—	6—10	6—10	10
плотность тока, А/дм ²	2—6	16	3—5	5—6	8
частота ультразвука, кГц	—	22	—	—	—
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	—	0,8—1,2	—	—	—
температура, °С	70	40	18—25	30	15—20
Выход по току, %	70	—	40—50	40—50	—

* Осаждение ведут с перемешиванием.

кристаллическую, компактную структуру металла. Аммикатный электролит, дающий выход по току 96—98 %:

Состав, г/л:	
цинка оксид	12—15
аммония хлорид	240—260
кислота борная	20—25
клей столярный	1—2
pH	5,9—6,7
Режим осаждения:	
частота ультразвука, кГц	20—22
интенсивность, Вт/см ²	1—1,2
плотность тока, А/дм ²	7—8
температура, °С	20—30

8.4.2. КАДМИРОВАНИЕ

Для кадмирования используют цианидные и сульфатные электролиты. Цианидный электролит кадмирования:

Состав, г/л:	
кадмия оксид	30—45
натрия цианид	75—125
едкий натр	30—50
натрия сульфат	40—60
никеля сульфат	1—2

Режим осаждения:

полный период τ , с	11—17,5
катодный период τ_k , с	10—15
анодный период τ_a , с	1—2,5
τ_k/τ_a	6—10
плотность тока, А/дм ²	3—6 *
температура, °С	18—30

* При воздействии ультразвука без реверсирования при частоте 22 кГц с интенсивностью 0,8—1,2 Вт/см² плотность тока может быть доведена до 15 А/дм².

Известен также цианидный электролит с повышенным содержанием кадмия: 165 г/л кадмия оксида, 675 г/л натрия цианида. Режим реверсирования: $\tau = 17,5$ с; $\tau_k = 15$ с; $\tau_a = 2,5$ с; плотность тока реверсирования 6,5 А/дм².

Сульфатные электролиты кадмирования:**I. Состав, г/л:**

кадмия сульфат	38
аммония сульфат	10

Режим осаждения:

полный период τ , с	1,1
катодный период τ_k , с	1,0
анодный период τ_a , с	0,1
τ_k/τ_a	10
плотность тока, А/дм ²	4—5
температура, °С	18—25

II. Состав, г/л:

кадмия сульфат	32—64
алюминия сульфат	50—100

Режим осаждения — см. состав I.

8.4.3. ЛУЖЕНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ

Применение реверсирования тока при гальваническом лужении и свинцевании позволяет улучшить качество осадков, равномерность распределения металла в покрытии, снизить пористость. Для лужения применяют щелочные (станнатные) и кислые электролиты:

Состав, г/л:

станнат натрия (в пересчете на металл)	20—25
едкий натр	10—15

Режим осаждения:

полный период τ , с	5
катодный период τ_k , с	4,5
анодный период τ_a , с	0,5
τ_k/τ_a	9
плотность тока, А/дм ²	5—7
температура, °С	70—75

Хлоридный электролит:**Состав, г/л:**

олова (II) хлорид	30—50
натрия фторид	45—75
соляная кислота	1,5—4
фенол	5
желатин	1

Режим осаждения:

катодный период τ_k , с	8—10
анодный период τ_a , с	0,8—1
τ_k/τ_a	10
плотность тока, А/дм ²	5—10
температура	Комн.

Фторборатный электролит:**Состав, г/л:**

свинец фторборат	180—200
борфтористоводородная кислота	40—45
клей столярный	0,5—1

Режим осаждения:

катодный период τ_k , с	60
анодный период τ_a , с	6
τ_k/τ_a	10
плотность тока, А/дм ²	1—2

8.4.4. МЕДНЕНИЕ

Меднение проводят в щелочных (цианидных) и кислых электролитах. Из цианидных электролитов получают высококачественные плотные мелкокристаллические осадки, однако процесс ведут при температурах не более 25—30 °С во избежание быстрой карбонизации цианидов; плотность тока обычно не превышает 1 А/дм². Для интенсификации электроосаждения меди целесообразно применять ультразвук, реверсирование тока, а также их сочетание, что дает возможность увеличить скорость осаждения меди в 10—20 раз. Применение реверсирования снижает выделение водорода на покрываемых черных металлах и тем самым уменьшает наводороживание металла, часто вызывающее «водородную хрупкость» деталей, устраняет пассивирование медных анодов, что также дает возможность проводить процесс осаждения при более высоких плотностях тока, а также позволяет в несколько раз снизить шероховатость покрытия, так как в анодный период происходит преимущественное растворение выступов микронеровностей на поверхности осажденного металла. Следует, однако, заметить, что реверсирование несколько снижает катодный выход по току.

При использовании кислых электролитов меднения также применяют реверсирование тока и воздействие ультразвука для снижения наводороживания деталей и выравнивания поверхности покрытия.

Применение реверсирования совместно с ультразвуком обеспечивает высокую скорость осаждения (до 70—90 мкм/ч) и снижает пористость покрытия.

Использование импульсного тока при меднении из сульфатного электролита обеспечивает практически беспористые осадки при толщине 20—50 мкм, повышается равномерность и электропроводность покрытий.

Составы цианидных и кислых электролитов меднения, а также режимы реверсирования и воздействия ультразвука приведены в табл. 8.3 и 8.4.

ТАБЛИЦА 8.3

СОСТАВ ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	I	II	III	IV
Состав, г/л:				
меди (I) цианид	30—40	30—120	85—100	70—90
натрия цианид	20—27	4—7	12—15	6—12
натрия карбонат	—	30	—	15—30
едкий натр	—	10	10—30	5—10
аммония роданид	—	—	10—15	—
натрия тартрат	—	—	8—12	—
марганца сульфат	—	—	0,03—0,05	—
аммония гидрофосфат	—	5—10	—	5
pH	—	—	—	8
Режим охлаждения:				
полный период τ , с	—	11—17	—	18
катодный период τ_k , с	—	10—15	38	15
анодный период τ_a , с	—	1—2	6—8	3
τ_k/τ_a	—	7,5—10	4—7	5
плотность тока, А/дм ²	20—25	1,5—7	3—5	4—6
частота ультразвука, кГц	20—22	—	—	—
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	0,9—1,2	—	—	—
температура, °С	18—30	40—80	55—60	50—60
Выход по току, %	86	70—85	—	60

ТАБЛИЦА 8.4

СОСТАВЫ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит				
	V	VI *	VII **	VIII	IX
Состав, г/л:					
меди сульфат	35	35—50	100	180—250	—
меди фторборат	—	—	—	—	250
натрия пирофосфат	140	140—200	—	—	—
аммония пирофосфат	—	—	230	—	—
аммония оксалат	—	—	20	—	—
натрия гидрофосфат	95	50	—	—	—
кислота борфтористово- дородная	—	—	—	—	15
аммония гидрофосфат	—	—	60	—	—
кислота серная	—	—	—	45—47	—
спирт этиловый	—	—	—	10	—
кислота борная	—	—	—	—	30
pH	8,5	—	8	—	—

* Совместное действие ультразвука и реверсирования. ** Минимальная толщина беспористого слоя 6—8 мкм.

Состав электролита и режим осаждения	Электролит				
	V	VI *	VII **	VIII	IX
Режим осаждения:					
полный период τ , с . . .	—	24,2	—	—	—
катодный период τ_k , с . . .	—	22	—	—	10—20
анодный период τ_a , с . . .	—	2,2	—	—	1—1,5
τ_k/τ_a	—	10	—	10	10—15
плотность тока, А/дм ²	10	10—20	0,8—8	20	$D_k = 10—15;$ $D_a = 3—5$
частота ультразвука, кГц	19	22	22	20—22	—
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	0,3	0,9—1,2	0,9—1,2	0,9—1,2	—
температура, °С	40	18—25	18—25	18—25	20—25
Выход по току, %	—	—	80—97	65—70	—

* Совместное действие ультразвука и реверсирования. ** Минимальная толщина беспористого слоя 6—8 мкм.

8.4.5. НИКЕЛИРОВАНИЕ

Никелирование с реверсированием и воздействием ультразвука проводят в сульфатных электролитах. Никель может пассивироваться при анодной поляризации, поэтому осаждение проводят короткими анодными импульсами или прерывистым током. Реверсирование и прерывание тока обеспечивают получение покрытий с незначительной пористостью, малыми внутренними напряжениями и высокими защитными свойствами.

Положительное влияние оказывает последовательное применение асимметричного и постоянного тока. Осаждение постоянным током позволяет повысить блеск и твердость никелевых покрытий. Режим чередования тока $\tau_{\text{пост}}/\tau_{\text{асимметр}} = 1 : 3 \div 1 : 2$.

Электроосаждение никеля импульсным током дает возможность получить зеркально-блестящие покрытия из обычных электролитов никелирования без применения блескообразующих добавок. Плотность тока в импульсе 25 А/дм². Полный период 0,02 с, частота 50 Гц, длительность импульса 4 мс.

Наложение ультразвука, а также совместное применение ультразвука и реверсированного тока позволяют существенно интенсифицировать процесс электроосаждения. При этом повышается допустимая плотность тока осаждения, из электролитов обычного состава получаются светлые, прочные и практически беспористые осадки при весьма малых толщинах покрытия, одновременно улучшается блеск покрытий, снижаются внутренние напряжения. Составы электролитов для никелирования и режимы осаждения приведены в табл. 8.5, для электролита I могут быть использованы режимы А и Б.

ТАБЛИЦА 8.5

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	I		II	III *
	A	B		
Состав, г/л:				
никеля сульфат	250		250	200
натрия сульфат	60		—	—
кислота борная	30		30	30
натрия хлорид	5		10	20
натрия фторид	—		4	—
pH	2,2—4,0		5,2—5,6	5,6
Режимы осаждения:				
полный период τ , с	1,1	5—6	—	—
катодный период τ_k , с	1,0	4—5	—	—
анодный период (перерыв) τ_a , с	0,1	1	—	—
		(перерыв)		
τ_k/τ_a	10	4—5	—	—
плотность тока, А/дм ²	10	2—2,5	30	1,5—10
частота ультразвука, кГц	—	—	22—76	16
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	—	—	0,9—1,0	—
температура, °C	50—60	18—25	40—50	30
Выход по току, %	—	97	96—98	—

* Докавитационный и кавитационный режимы.

8.4.6. ХРОМИРОВАНИЕ

Хром относится к металлам, легко пассивирующимся при анодной поляризации. Поэтому применение тока переменной полярности целесообразно при достаточно больших отношениях τ_k/τ_a . В этом случае можно получить покрытия с меньшими внутренними напряжениями. Минимальное внутреннее напряжение осадка наблюдается при толщине получаемого за один цикл покрытия, равной 0,25—3 мкм. Каждый цикл начинается с анодной обработки хромируемой детали (несколько секунд), затем меняют полярность тока на катодную (несколько минут). Реверсирование тока снижает пористость покрытий и улучшает рассеивающую способность электролита.

Для хромирования применяют, как правило, электролит, состава: 250 г/л хромового ангидрида и 2,5 г/л серной кислоты.

Воздействие ультразвука способствует интенсификации процесса хромирования и дает возможность непосредственно наносить хромовое покрытие на детали из металлов и сплавов, покрытые прочными оксидными пленками, например из алюминия и титана. Режимы хромирования с применением ультразвука и тока переменной полярности приведены в табл. 8.6.

РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Режим осаждения	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Полный период τ , с	910	940—960	—
Катодный период τ_k , с	900	900	—
Анодный период τ_a , с	10	40—60	—
τ_k/τ_a	90	15—22	—
Плотность тока, А/дм ²	60	60	200—220 (2 мин) 120—200 (до заданной толщины)
Продолжительность дехромирования (анод- ный импульс), мин	—	2	—
Частота ультразвука, кГц	—	—	19—22
Интенсивность ультразвука, Вт/см ²	—	—	4—5 (2 мин) 2—3 (до заданной толщины)
Температура, °С	55	55	50

Примечание. В электролите № 1 получают гладкие хромовые покрытия, в электролите № 2 — пористые хромовые покрытия, электролит № 3 предназначен для покрытия титана с предварительной обработкой, аналогичной обработке алюминия; ультразвуковая обработка частотой 23 кГц интенсивностью 5—6 Вт/см² в течение 1—2 мин.

8.4.7. ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

Применение реверсированного тока при электроосаждении железа позволяет получать гладкие светлые покрытия, прочно сцепленные с основой; вследствие увеличения допустимой плотности тока увеличивается средняя скорость осаждения.

Осаждение проводится в хлоридных электролитах состава, г/л:

Железа (II) хлорид	425
Железа (III) хлорид	3
Натрия хлорид	60
Марганца хлорид	5
Кислота соляная	1

Перед железнением детали подвергают отжигу, механической обработке, промывают, травят, промывают в горячей воде. Оптимальный режим железнения: плотность тока 125 А/дм²; полный период 15 с, катодный период 12,6 с; анодный 2,4; $\tau_k/\tau_a = 5,2$.

8.4.8. ПОКРЫТИЕ БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Электроосаждение благородных металлов (золото, серебро, платина и др.) проводят преимущественно из электролитов, содержащих их комплексные соединения (цианидные, хлоридные, цитрат-

ные и т. п.). Скорость осаждения покрытий постоянным током сравнительно невелика. Применение реверсивного тока и ультразвука позволяет в значительной мере ускорить процесс получения покрытий. При этом улучшается качество покрытия и повышается блеск без применения блескообразующих добавок, которые создают внутренние напряжения в покрытии, увеличивают их хрупкость и не обеспечивают достаточно высоких защитных свойств покрытия. Покрытия, получаемые с использованием ультразвука, обладают повышенной стойкостью к потускнению.

Для серебрения применяют цианидные, гексациано-(II)ферратные и роданидные электролиты (табл. 8.7).

ТАБЛИЦА 8.7

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СЕРЕБРЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролитов и режимы осаждения	Электролит						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Состав, г/л:							
серебро (в пересчете на металл) . .	24	30—45	35—38	—	25—30	—	40
серебра нитрат . .	—	—	—	45—50	—	20—30 (пересчет на металл)	—
натрия цианид . .	4—9	—	—	40—50 (общий)	—	—	38
калия цианид . .	—	45—60	35—40	—	—	—	—
калия карбонат . .	30	—	—	40—50	—	—	—
натрия нитрат . .	—	—	—	50—100	—	—	—
калия роданид . .	—	—	—	—	300	120—150	—
гексациано-(II) феррат калия . .	—	—	—	—	—	50—80	—
Режим осаждения:							
полный период τ , с	6	10	2— 2,2	—	—	—	—
катодный период τ_k , с	5	9	1,67	—	—	—	—
анодный период τ_a , с	1	1	0,53	—	—	—	—
τ_k/τ_a	5	9	3,15	—	10	10	—
плотность тока, А/дм ²	3	0,8— 1,2	2,4— 2,5	1,5	—	0,3—0,5	10—15
частота ультразвука, кГц	—	—	—	—	—	—	22
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	—	—	—	—	—	—	0,8— 1,2
температура, °С . .	35	18—25	50—60	18—25	18—25	18—30	20—40
Выход по току, % .	65,5	90—92	—	—	—	98—100	—

Примечания: 1. В электролите №2 осаждаются блестящие покрытия. 2. Электролит №3 используют для серебрения столовых приборов. 3. Электролит №4 применяют с наложением переменного тока на постоянный при отношении 2,5:3:1. 4. Плотность тока в электролите №5 без перемешивания 0,5—0,7 А/дм² при перемешивании 1—2 А/дм². 5. Скорость осаждения серебра в электролите №7 6—9 мкм/мин.

Для золочения используют щелочные цианидные и цитратно-цианидные электролиты (табл. 8.8). Для улучшения качества покрытий применяют реверсирование тока.

ТАБЛИЦА 8.8

СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЗОЛОЧЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Состав электролита и режим осаждения	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
золото (в пересчете на металл)	2—3	20—40	10—11	2
калия цианид	15—20	10 (свободный)	—	5 (свободный)
кислота лимонная	—	—	30	—
натрия гидрофосфат	—	—	—	15
никель (в пересчете на металл)	—	—	0,1—0,25	—
кобальт (в пересчете на металл)	—	—	0,1—0,25	—
pH	11,5	11—12	4—4,5	—
Режим осаждения:				
полный период τ , с	8	17	17	—
катодный период τ_k , с	7	15	15	—
анодный период τ_a , с	1	2	2	—
τ_k/τ_a	7	7,5	7,5	—
плотность тока, А/дм ²	0,5	0,5—1,5	0,4—0,8	1—1,5
температура, °С	18—25	60—70	18—35	65

Примечания: 1. Электролит № 2 служит для получения толстых покрытий. 2. Электролит № 3 применяют для получения «твердого золота». 3. Электролит № 4 применяют при наложении переменного тока на постоянный при отношении 3 : 1, скорость осаждения 50 мкм/ч.

Для платинирования рекомендуется следующий электролит:

Состав, г/л:	
платины диаминонитрит (в пересчете на металл)	10
аммония нитрат	100—120
натрия нитрит	10—12
аммиак (25 %-ный водный)	50—60
Режим осаждения:	
плотность тока, А/дм ²	8—9
температура, °С	98—100
полный период τ , с	7
катодный период τ_k , с	5
анодный период τ_a , с	2
τ_k/τ_a	2,5

Указанные электролит и режим осаждения обеспечивают получение гладкого беспористого покрытия.

8.4.9. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

Осаждение сплавов производят из электролитов, содержащих одновременно ионы нескольких металлов. Соотношение количества металлов в сплаве зависит от концентрации соответствующих металлов в электролите, плотности тока и температуры. Однако скорость осаждения сплавов, в особенности из цианидных электролитов, как правило, невелика. Часто покрытия имеют значительные внутренние напряжения, приводящие даже к отслаиванию и растрескиванию осадков.

Применение нестационарных методов и воздействие ультразвука часто дают возможность значительно ускорить процесс и повысить качество покрытия. Кроме того, правильный выбор величины катодного и анодного тока, а также соотношения τ_k/τ_a позволяет оптимизировать соотношение количества металлов в сплаве. Ниже приводятся составы электролитов и режимы осаждения некоторых наиболее широко используемых сплавов.

Электролиты для осаждения медноцинковых сплавов (латуней)

	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
меди (I) цианид . . .	50—65	25
цинка цианид . . .	5—7	35
натрия цианид . . .	8—12	20—25
	(свободный)	(свободный)
натрия карбонат	—	35
едкий натр	25—35	4
калия-натрия тар-		
трат	40—45	—
аммиак (25 %-ный)	0,3—1,0	—
Режим осаждения:		
полный период τ , с	11	11
катодный период τ_k , с	10	10
анодный период τ_a , с	1	1
τ_k/τ_a	10	10
плотность тока, А/дм ²	2—3	1—1,5
температура, °С	50—55	60—70
выход по току, %	—	70—80
содержание меди в сплаве, %	90	62

Электролит для осаждения медносеребряного сплава

Состав, г/л:	
серебро (в пересчете на металл)	1—7
медь (в пересчете на металл)	13—19
калия роданид	30
Режим осаждения:	
полный период τ , с	5,0
катодный период τ_k , с	0,5
перерыв тока $\tau_{пер}$, с	4,5
плотность тока, А/дм ²	4
содержание серебра в сплаве, %	До 70

Электролит для осаждения цинкникелевого сплава

Состав, г/л:	
цинка оксид	15
никеля хлорид	25—40
кислота борная	20—25
аммония хлорид	250
декстрин (или тиомочевина)	5—10 (0,01—0,1)
pH	6,3—6,7
Режим осаждения:	
полный период τ , с	13,5
катодный период τ_k , с	13,0
анодный период τ_a , с	0,5
τ_k/τ_a	26
плотность тока, А/дм ²	1—2 катодный, 0,5—2 анодный
температура, °C	25—30 (декстрин), 18—22 (тиомоче- вина)
содержание никеля в сплаве, %	10—22

Электролит для осаждения коррозионностойкой (Cr—Ni) стали

Состав, г/л:	
никеля сульфат	250
железа сульфат	6—8
хрома сульфат	5
магния сульфат	120
кислота борная	30
сахарин	1
pH	2,7
Режим осаждения:	
плотность тока, А/дм ²	30
частота ультразвука, кГц	22
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	1,0
температура, °C	50—60

Электролит для осаждения железоникелевого сплава

Состав, г/л:	
никеля сульфат	260
железа сульфат	20—22
кислота борная	30
калия-натрия тартрат	30
магния сульфат	100
сахарин	0,7
Режим осаждения:	
плотность тока, А/дм ²	60
частота ультразвука, кГц	22
интенсивность ультразвука, Вт/см ²	0,9—1,0
температура, °C	50

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 8.1. Гинберг А. М. Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий. М.: Металлургия, 1984. 165 с.
- 8.2. Гинберг А. М., Федотова Н. Я. Ультразвук в гальванотехнике. М.: Металлургия, 1969. 208 с.
- 8.3. Черкез М. Б., Богорад П. Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1978. 101 с.

- 8.4. *Ильин В. А.* Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. М.: Машиностроение, 1977. 95 с.
- 8.5. *Бибиков Н. Н.* Осаждение металлов на токе переменной полярности. М.: Машгиз, 1961. Вып. 10. 86 с.
- 8.6. *Бахвалов Г. Т.* Новая технология электроосаждения металлов. М.: Металлургия, 1966. 151 с.
- 8.7. *Крюкова Л. А., Крюкова Э. Я.* //Тезисы докладов совещания Новая технология гальванических покрытий. Кировский политехнический институт. Киров, 1974. С. 23, 79—80.
- 8.8. Нестационарный электролиз/*Озеров А. М., Хамаев А. К., Фомичев В. Т. и др.* Волгоград: Волжское книжное изд-во, 1972. 160 с.
- 8.9. *Костин Н. А., Демиденко А. Б., Бондарь К. И.* //Защита металлов. 1977. № 13. С. 629.
- 8.10. *Костин Н. А., Заблудовский В. А., Иругов Б. С.* //Защита металлов, 1984. Т. 20, № 2. С. 329.
- 8.11. *Мельников П. С.* //Защита металлов, 1970. Т. 6, № 3. С. 365.
- 8.12. *Blair A.* //Metaloberfläche, 1980. Bd. 34, № 5. S. 201—203.
- 8.13. *Drake M.* //Trans Inst Metal Finisch. 1980. V 58, № 2. P. 67—71.
- 8.14. *Костин Н. А., А. Б. Демиденко, Бондарь К. И.* //Защита металлов. 1979. Т. 45, № 3. С. 347.
- 8.15. *Семашко С. П., Бубялис Ю. С.* //Исследования в области осаждения металлов: Материалы XVIII республиканской конференции электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс, 1981. С. 101—106.
- 8.16. *Кудряцев Н. Т.* //Интенсификация электрохимических процессов нанесения металлопокрытий. М.: МДНТП им. Дзержинского, 1970. С. 108—112.
- 8.17. *Васильева А. Н., Лихачев В. А., Козлова О. Н.* //Замена и снижение расходов дефицитных металлов в гальванотехнике. М.: МДНТП им. Дзержинского, 1983. С. 113—116.

9

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ (ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ И КОБАЛЬТИРОВАНИЕ) [9.1 — 9.11]

9.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Химическое восстановление металлов является автокаталитическим процессом осаждения компактных металлических покрытий на поверхности изделия путем взаимодействия находящихся в растворе ионов металла и восстановителя, являющегося донором электронов.

Распространению процесса химического восстановления металлов способствуют три его особенности. Во-первых, преимущества перед хорошо известным процессом электроосаждения металлов в случае изделий сложной конфигурации, требующих равномерных по толщине покрытий. Во-вторых, ускоренное развитие электронной промышленности и связанное с этим значительное расширение областей применения химических покрытий. В-третьих, большие возможности, открывающиеся при металлизации диэлектриков

и полупроводников с целью модифицирования поверхности изделий в отношении электрических, магнитных, механических и других их свойств.

Кроме того, с помощью процессов химического восстановления можно осуществлять соосаждение с металлом неметаллических компонентов, например фосфора или бора, при использовании гипофосфита или борсодержащих восстановителей.

Метод химического восстановления по своему механизму существенно отличается от иммерсионного метода покрытия, который не требует присутствия восстановителя в растворе и при котором электроны на восстановление поступают от металла основы, поскольку последний является более электроотрицательным, чем металл покрытия. Иммерсионное осаждение прекращается, как только основа полностью покрывается осаждающимся металлом. Метод химического восстановления не имеет предела (во всяком случае теоретического) в отношении толщины образующегося осадка.

К настоящему времени метод химического восстановления используют при осаждении никеля, кобальта, железа, палладия, платины, меди, золота, серебра, родия, рутения и некоторых сплавов на основе этих металлов. Легирующими компонентами этих сплавов являются как каталитически активные металлы, так и металлы, в индивидуальном состоянии неактивные, например, вольфрам, молибден, марганец.

В качестве восстановителей обычно используют гипофосфит, борогидрид, боразотсодержащие соединения, формальдегид и гидразин (табл. 9.1). Особое значение имеет универсальность действия восстановителя, т. е. возможность осаждать с его помощью различные металлы. Наиболее универсальными восстановителями являются борсодержащие соединения (табл. 9.2).

В состав растворов, используемых в промышленности, кроме ионов осаждаемых металлов и восстановителя, входит ряд ве-

ТАБЛИЦА 9.1

НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ ДЛЯ
НАНЕСЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Формула	Название	Сокращенное название	Молекулярная масса	Окислительно-восстановительный потенциал в щелочной среде, В (н. в. з.)
NaH_2PO_2	Гипофосфит натрия	ГПФ	88,09	—1,57
NaBH_4	Борогидрид натрия	БГ	37,84	—1,24
$(\text{CH}_3)_2\text{NN} \cdot \text{BH}_3$	Диметиламин-боран	ДМАБ	58,92	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NN} \cdot \text{BH}_3$	Диэтиламин-боран	ДЭАБ	86,98	—
HCHO	Формальдегид	—	30,03	—1,11
N_2H_4	Гидразин	—	32,05	—1,16
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$	Гидразин-боран	ГБ	45,85	—

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Элемент	ГПФ	ВГ	ДМАВ	ДЭАВ	НСНО	N ₂ H ₄	ГВ
Никель	Ni—P	Ni—B	Ni—B *1	Ni—B *1	—	Ni	Ni—B
Кобальт	Co—P	Co—B	Co—B *1, *2	Co—B	—	—	—
Железо	Fe—P *3	Fe—B	Fe—B	—	—	—	—
Палладий	Pd—P	—	Pd—B *4	—	—	Pd	—
Платина	—	Pt	—	—	—	Pt	—
Медь	Cu	Cu—B	Cu—B *1	—	Cu	—	—
Золото	Au *3	Au	Au	—	—	—	—
Серебро	—	—	Ag	—	—	—	Ag
Родий	—	—	—	—	—	Rh	—
Рутений	—	—	—	—	—	Ru	—

*1 Массовая доля бора в сплаве может быть <0,1 %. *2 Возможно использование кислых растворов. *3 Надежные данные отсутствуют. *4 Восстановитель: триметиламин-боран.

ществ специального назначения. К ним относятся лиганды, буферные добавки, стабилизаторы и ускорители.

В качестве лигандов, представляющих собой комплексообразующие агенты, влияющие на активность (концентрацию) свободных ионов восстанавливаемого металла, и, в частности, предотвращающих выпадение из растворов гидроксидов металлов, используются карбоновые и дикарбоновые кислоты (пропионовая, малоновая и глутаровая), оксикарбоновые кислоты (гликолевая, молочная и лимонная), аминокислоты (аминоуксусная — гликокол, аспарагиновая и этилендиаминтетрауксусная), аммиак, амины (этилендиамин), пирофосфат. В качестве буферов — веществ, поддерживающих постоянство концентрации водородных ионов, обычно возрастающей в ходе осаждения покрытий, — применяют ацетаты, оксиацетаты, цитраты, соли янтарной и молочной кислот и другие вещества. Нередко лиганды одновременно выполняют функции буферных соединений, и наоборот (например, гликолевая кислота).

Учитывая исходную нестабильность раствора, допускающего гомогенное восстановление металла в виде порошка, в раствор вводят специальные вещества, получившие название стабилизаторов. Эти вещества устраняют или задерживают во времени разложение раствора и этим самым приводят к снижению непроизводительного расхода основных компонентов раствора и сохранению высокого качества покрытий. Наиболее часто используемыми стабилизаторами являются вещества как органической, так и неорганической природы. К ним относятся прежде всего катионы тяжелых металлов (Pb²⁺, Sn²⁺), органические и неорганические

соединения S, Se, Te, Tl (2-меркаптобензотиазол, тиокарбамид, TiNO_3), органические алифатические и ненасыщенные кислоты (олеиновая и малеиновая), кислородсодержащие соединения (MoO_3 , H_2O_2). Сопоставление свойств стабилизирующих добавок позволяет объединить их в группу каталитических ядов для реакций со всеми указанными восстановителями.

Учитывая одновременность действия стабилизаторов на основную реакцию восстановления металла в виде покрытия и на «паразитно» выделяющиеся в объеме частицы, выбор природы стабилизатора и его концентрации определяется выбором самого процесса. Нарушение этой закономерности может привести к полному торможению основной реакции. Чаще всего нестабильность раствора проявляется у быстро работающих ванн и связана с локальными нарушениями их состава и соответственно с образованием частиц оксидов и гидрооксидов металлов, а также с загрязнением раствора из окружающей воздушной среды.

Естественно, что любого рода стабилизация раствора должна приводить к некоторому снижению скорости осаждения и на подлежащей покрытию поверхности. В качестве веществ, компенсирующих это влияние, рекомендованы соединения, выполняющие роль «ускорителей-экзальтантов». Такими соединениями являются растворимые фториды, алифатические дикарбоновые кислоты с короткой цепью (янтарная кислота) и др.

Наносить покрытие химическим методом можно лишь на поверхности каталитически активных металлов и материалов. Ими являются, в частности, никель, кобальт, сталь, родий и палладий. Придание каталитической активности может осуществляться также путем вытеснения этих металлов из растворов, если основа представляет электрохимически более активный металл, например железо, алюминий, бериллий, титан (иммерсионный способ), или нанесением каталитически активных, в основном палладиевых, слоев на поверхность пластмасс, а также свинца, кадмия, висмута, мышьяка, молибдена, олова, вольфрама, цинка (способ активации).

Иммерсионный способ, однако, не всегда приводит к хорошим результатам, поскольку при вытеснении возникает рыхлая отслаивающаяся пленка. Поэтому, например, химическую металлизацию алюминия и магния чаще всего осуществляют после их предварительной цинкатной обработки, широко принятой в гальваностегии.

Описанные способы инициирования процесса, в частности применительно к таким металлам, как медь, серебро, золото и хром, могут быть заменены кратковременным включением изделия в качестве катода в цепь постоянного тока или контактированием его с более электроотрицательным металлом, например алюминием (метод внутреннего электролиза). Следует отметить, что способность меди к инициированию процесса существенно зависит от природы восстановителя: в борогидридных растворах в отличие от гипофосфитных систем этот процесс начинается самопроизвольно.

Перед нанесением химических покрытий на сплавы, содержащие свинец, кадмий, висмут и олово, часто рекомендуется предварительно наносить на них медь или никель путем электролиза. Коррозионностойкую сталь для улучшения адгезии перед химическим никелированием покрывают слоем никеля из хлоридного электролита.

9.2. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Достаточно длительный опыт исследования механизма действия различных восстановителей (ГПФ, БГ, ДМАБ, ДЭАБ, НСНО и N_2H_4) позволяет в настоящее время представить его в обобщенном виде, учитывающем каталитические, автокаталитические и электрохимические факторы. Основанием для создания такого механизма послужили следующие экспериментально установленные закономерности, общие для процессов химического восстановления различной природы:

1) реакции химического осаждения покрытий протекают только на поверхности металлов, являющихся хорошими катализаторами реакций гидрогенизации и дегидрогенизации, а стабилизаторы растворов химического восстановления обычно относятся к классу каталитических ядов;

2) в ходе почти всех процессов химического восстановления выделяется водород, количество которого не является постоянным по отношению к количеству образовавшегося осадка различной природы;

3) анодное окисление восстановителя приводит к его дегидрогенизации, причем водород представляет собой промежуточный продукт, часто способный к дальнейшему окислению;

4) скорость химического восстановления всегда, за исключением борсодержащих систем, характеризующихся специфическими особенностями гидролиза восстановителя, увеличивается с повышением рН раствора.

Обобщенная схема, основанная на возможности представления процесса химического восстановления металлов как суммы независимо протекающих реакций анодного окисления восстановителя и катодного восстановления металла и водорода, представлена в табл. 9.3.

Первой стадией процесса [реакция (9.1)] является каталитическая реакция дегидрогенизации восстановителя — отщепление от фосфора, бора, углерода или азота атома (атомов) активного водорода. Число последних у ГПФ и НСНО равно одному, у N_2H_4 — двум, у ДМАБ и ДЭАБ — трем и у БГ — четырем. Для ДМАБ и ДЭАБ предполагается несколько иной механизм протекания начальной стадии, связанный не с отрывом водорода от бора, а с диссоциацией молекулы $R_2HN \cdot BH_2$ в адсорбирован-

ОБЩЕННАЯ СХЕМА РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Процесс	Уравнение реакции
<i>Анодные реакции</i>	
Дегидрогенизация	$RH^* \xrightarrow{M} R_{адс} + H_{адс} \quad (9.1)$
Окисление	$R_{адс} + OH^- \rightarrow ROH + e \quad (9.2)$
Рекомбинация	$\left\{ \begin{array}{l} H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2 \uparrow \quad (9.3) \\ H_{адс} + OH^- \rightarrow H_2O + e \quad (9.4) \end{array} \right.$
Окисление водорода в щелочной среде	
Окисление водорода в кислой среде	$H_{адс} \rightarrow H^+ + e \quad (9.4a)$
<i>Катодные реакции</i>	
Восстановление металла	$\left\{ \begin{array}{l} M^{n+} + ne \rightarrow M \downarrow \quad (9.5) \\ 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^- \quad (9.6) \end{array} \right.$
Восстановление водорода в щелочной среде	
Восстановление водорода в кислой среде	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow \quad (9.6a)$

* RH — молекула восстановителя.

ном состоянии на диалкиламин и борин, облегчаемой каталитической поверхностью.

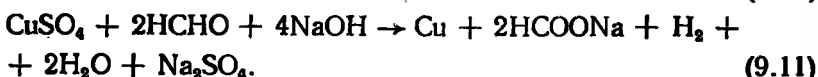
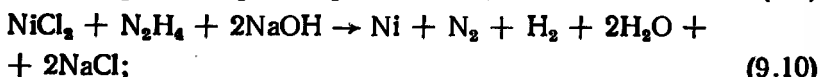
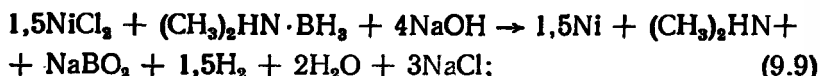
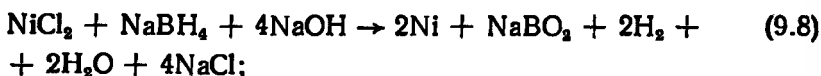
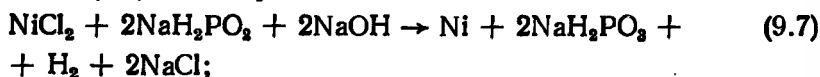
Реакция (9.2) — одна из основных; приводит она к образованию электрона, расходуемого на восстановление металла, а также к образованию конечных (фосфит- и формиат-ионов в случае ГПФ и НСНО соответственно) или промежуточных (окиссоединений в случае борсодержащих веществ и N_2H_4) продуктов окисления восстановителя. Последние затем также подвергаются дегидрогенизации и дальнейшему окислению (до борат-ионов и азота соответственно) с выделением электронов.

В щелочной среде реакция (9.3) и анодная реакция (9.4), как и катодные (9.5) и (9.6), могут протекать независимо. Соотношение их скоростей, зависящее от природы металла, pH раствора и величины смешанного потенциала, определяет эффективность использования восстановителя. Максимальная (100 %-ная) эффективность использования может быть достигнута только в том случае, когда скорость реакции (9.3) равна нулю, т. е. весь атомарный водород окисляется до состояния протона. Для молекул ГПФ и НСНО это означает выделение двух электронов, для N_2H_4 — четырех, для АБ — шести и для БГ — восьми. Экспериментально такое большое значение эффективности использования

наблюдается только при осаждении Pd—P-покрытий с помощью ГПФ.

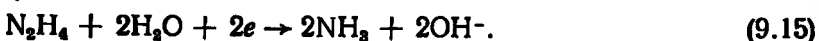
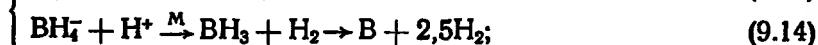
Если весь водород, образующийся по реакции (9.1), молизуется по реакции (9.3), то эффективность использования в два раза меньше (т. е. 50 %), что и наблюдается при восстановлении Cu (HCHO), а иногда и при осаждении Au (БГ) и Ni—Re—P. Параллельное протекание реакций (9.3) и (9.4) приводит к величине эффективности использования, лежащей между 50 и 100 % при осаждении покрытий из Cu—Pt (HCHO), Ni—W—В (ДМАБ) и Pd (N₂H₄). Потребление электронов по реакции (9.6) может вызывать снижение эффективности использования восстановителя до значений менее 50 %, как это и было установлено при нанесении покрытий Ni—P и Ni—В (БГ и ДМАБ).

Примеры суммарных в отношении анодных и катодных процессов реакций, протекающих при химическом никелировании и меднении в предположении, что окисления водорода в протон — реакция (9.4) — не происходит:



Возможность протекания реакций (9.7) и (9.8) была установлена экспериментально для условий, в которых механизм процесса изучался с использованием тяжелой воды и меченных дейтерием реагентов.

Катодные реакции или реакции каталитического разложения, приводящие к восстановлению включающихся в покрытия фосфора и бора, а также аммиака, могут быть представлены как:



Электрохимический подход к механизму процесса химического восстановления металлов предполагает, что скорость нанесения покрытий можно определить по величине тока, соответствующего

пересечению независимо определенных поляризационных анодных и катодных кривых, т. е. величине смешанного потенциала, понятие о котором широко используется при рассмотрении явлений коррозии металлов. Наблюдаемое в ряде случаев совпадение рассчитанной и экспериментально установленной скоростей согласуется с представлениями об электрохимической природе процесса химического восстановления металлов.

9.3. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

9.3.1. НИКЕЛЬФОСФОРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Условия получения

Наибольшее применение для химического никелирования получили растворы, содержащие в качестве восстановителя гипофосфит натрия. Выбор типа ванны определяется следующими факторами: природой основы, обуславливающей термическую и химическую стойкость изделия, желательной скоростью процесса, стабильностью раствора и предпочтительным составом образующегося покрытия. В табл. 9.4 приведены составы гипофосфитных кислых растворов, которые чаще применяются в промышленности, чем щелочные.

Кислые растворы обычно характеризуются большей скоростью процесса и позволяют получать покрытия с увеличенным (до массовой доли 15 %) содержанием фосфора. В этих растворах повышение pH приводит к почти линейному возрастанию скорости при данной температуре, понижению содержания фосфора в покрытиях и снижению растворимости фосфита никеля. Последнее повышает вероятность самопроизвольного разложения раствора, т. е. уменьшает стабильность электролита и ухудшает свойства осадков. Уменьшение pH кислых гипофосфитных растворов способствует снижению выпадения основных солей и гидроксида никеля, а также более эффективному использованию буферных добавок. При $\text{pH} < 4$ наблюдается резкое снижение скорости процесса и частичное растворение покрытия.

Обычно значение pH кислых гипофосфитных растворов в зависимости от исходных компонентов ванны устанавливают и поддерживают на уровне 4,2—5,5 с помощью щелочи, аммиака или соды.

Температура — один из существенных факторов, оказывающих влияние на скорость процесса и на состав покрытий. Зависимость скорости нанесения покрытий от температуры в области 25—100 °C имеет экспоненциальный характер.

Отношение величины покрываемой поверхности к объему раствора (плотность загрузки) также оказывает влияние на кинетические параметры процесса, поскольку при его изменении меняется скорость потребления компонентов. Для большинства кислых растворов химического никелирования благоприятным

КИСЛЫЕ ГИПОФОСФИТНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО
НИКЕЛИРОВАНИЯ

Состав раствора и условия процесса	Раствор						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6 *	№ 7
Состав, г/л:							
хлорид никеля . .	30	—	—	21	30	—	14
сульфат никеля . .	—	21	17	—	—	19—23	—
гипофосфит натрия	10	24	14	24	10	23—30	25
гликолевокислый натрий	50	—	—	—	—	—	—
лактоновая кислота	—	27	—	—	—	—	—
пропионовая кислота	—	2,2	—	—	—	—	—
уксусная кислота 80 %-ная	—	—	12	—	—	—	—
ацетат натрия	—	—	—	—	5	—	—
борфтористоводородная кислота 40 %-ная	—	—	—	—	—	—	28
янтарная кислота	—	—	—	7	—	—	—
цитрат натрия	—	—	—	—	12,6	—	—
лиганд и буфер	—	—	—	—	—	30—50	—
ацетат свинца (II)	—	0,001	—	—	—	—	—
оксид молибдена	—	—	0,009	—	—	—	—
стабилизатор	—	—	—	—	—	0,002—0,004	0,004
фторид натрия	—	—	—	5	—	—	—
фторид аммония	—	—	—	—	—	—	4
ускоритель	—	—	—	—	—	2—4	—
смачивающий агент	—	—	—	—	—	0,030—0,050	—
pH **	4—6	4,6	5,2—5,5	6,0	4—6	4,3—4,7	6—6,5
Условия процесса:							
температура, °С	90	95	93—95	90—100	90—100	93—96	90—92
скорость, мкм/ч	15	20	30	15	7	25—28	32

* Раствор для осаждения Ni—P-покрытий по методу Каннинген. ** Устанавливается NaOH.

является отношение, равное 1—3 дм³/л. В последнее время наблюдается тенденция к разработке растворов, допускающих более высокую плотность загрузки (до 10 дм³/л).

Особенностью щелочных растворов по сравнению с кислыми является то, что процесс протекает с несколько меньшей скоростью, а образующиеся покрытия отличаются большей пористостью и пониженной коррозионной стойкостью. Вместе с тем щелочные растворы характеризуются большей стабильностью, что связано с присутствием в них более сильных лигандов, и более высокой растворимостью продукта реакции (фосфита) в щелочной среде.

ТАБЛИЦА 9.5

ЩЕЛОЧНЫЕ ГИПОФОСФИТНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Состав раствора и условия процесса	Раствор			
	№ 1	№ 2	№ 3	√ № 4
Состав, г/л:				
хлорид никеля	30	21	23	—
сульфат никеля	—	—	—	30
гипофосфит натрия	10	24	10	10
цитрат натрия	84	40	35	—
сульфат аммония	—	—	—	30
хлорид аммония	50	50	—	—
тетраборат натрия	—	—	38	—
pH *	8—10	8,5—9	8—8,5	10
Условия процесса:				
температура, °C	90	90	90—95	85
скорость, мкм/ч	6	18	15	15

* Устанавливается NH_4OH .

ТАБЛИЦА 9.6

ГИПОФОСФИТНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Состав раствора и условия процесса	Раствор						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	√ № 6	№ 7
Состав, г/л:							
хлорид никеля	12	—	25 *1	—	30	24	—
сульфат никеля	17	—	—	25	—	—	32
гипофосфит натрия	—	—	15—25	25	30 *1	32—42	31
гипофосфит никеля	—	26,7	—	—	—	—	—
янтарная кислота	—	—	8—12	—	—	—	—
янтаринокислый натрий	—	—	—	—	16—20	—	—
борная кислота	15	1,2	—	—	—	—	—
пирофосфат натрия	—	—	—	50	—	—	—
ацетат натрия	—	4,9	—	—	—	—	—
едкий натр	—	—	4	—	—	—	—
сульфат аммония	—	2,6	—	—	—	—	—
хлорид аммония	—	—	—	—	45—55	27	—
фторид натрия	5	—	1—2	—	—	—	—
метилат натрия	—	—	—	—	3—22	—	—
нитрит натрия	—	—	—	—	—	0,1	—
нитрилотриметилен-трифосфоновая кислота	—	—	—	—	—	—	36
дигидрофосфат натрия	—	—	—	—	—	—	12
дигидрофосфат калия	—	—	—	—	—	—	9
pH	6	5,5—6	4,8	9—10	7—9	9	5,5
Условия процесса:							
температура, °C	60	21	60	70	25	40	55
скорость, мкм/ч	9	1	3	15	25	3,6	3,5 мкм/3 мин

*1 Безводные соединения.

Последнее дает возможность использовать щелочные гипофосфитные растворы без стабилизаторов. Комплекс отмеченных выше свойств делает указанные растворы более удобными в работе.

Составы некоторых щелочных растворов приведены в табл. 9.5.

Значение рН щелочных растворов устанавливается с помощью раствора аммиака, который одновременно является лигандом и позволяет по окраске цветных никелевых комплексов делать вывод о его концентрации в растворе.

В последнее время с увеличением использования химических покрытий на полимерных материалах и снижения в ряде случаев толщины слоев покрытия все большее внимание привлекают растворы, позволяющие проводить процесс при пониженных (вплоть до комнатных) температурах (табл. 9.6). Для получения покрытий со специальными свойствами и улучшения технико-экономических параметров процесса применяют в ряде случаев гипофосфитные растворы, существенно отличающиеся по составу от обычных ванн химического никелирования (табл. 9.7).

Многолетний опыт по использованию гипофосфитных растворов химического никелирования в различных отраслях отечественной промышленности получил отражение в недавно разработанном ГОСТ СССР 9.305—84, карта из которого представлена

ТАБЛИЦА 9.7

**ГИПОФОСФИТНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ
ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕЛЕЙ**

Состав раствора и условия процесса	Раствор				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав, г/л:					
хлорид никеля	—	—	10	—	20
сульфат никеля	23	460	—	—	—
фосфат никеля	—	—	—	20	—
гипофосфит натрия	21	10	5	40	60
ацетат натрия	—	—	75	—	—
цитрат натрия	—	20	—	—	—
этилендиамин (100 %), мл/л	9	—	—	—	—
пирофосфат натрия	—	—	—	40	—
хлорид натрия	—	10	—	—	—
ацетат хрома (III)	—	1	—	—	—
сульфат кобальта и сахарин	—	—	+	—	—
оксалат аммония (H ₂ O)	—	—	—	—	40
аммиак (25 %-ный), мл/л	—	—	—	—	60
рН	6—7	4—7	5	9	8,2
Условия процесса:					
температура, °С	80—90	76—100	80	80	85
скорость, мкм/ч	—	—	—	20	11

Примечания: 1. Раствор № 1 представляет собой слабокислую среду для покрытия не стойких в кислотах изделий. 2. Раствор № 2 обеспечивает улучшенную коррозионную стойкость покрытий, раствор № 3 — повышенную износостойкость, раствор № 4 — повышенную твердость. 3. Раствор № 5 — дешевый и стабильный.

ТАБЛИЦА 9.8

**ГИПОФОСФИТНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ,
ВКЛЮЧЕННЫЕ В ГОСТ СССР 9.305—84**

Состав раствора и условия процесса	Раствор				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	√ № 5
Состав, г/л:					
сульфат или хлорид никеля	20—25	20—25	20—25	20—50	20—30
гипофосфит натрия (технический)	25—30	20—25	15—20	10—25	10—25
малениновый ангидрид	1,5—2,0	—	—	—	—
сульфат аммония	45—50	—	—	—	—
хлорид аммония	—	—	—	35—55	—
уксусная кислота, ледяная	20—25	—	—	—	6—10
ацетат натрия	—	10—15	—	—	8—15
аминоуксусная кислота (гликокол)	—	7—20	—	—	—
сульфид свинца (II)	—	0,001—0,050	—	—	—
тиомочевина	—	—	0,001	—	0,001—0,002
борная кислота	—	—	5—15	—	—
молочная кислота (40 %-ная), мл/л	—	—	35—45	—	—
цитрат натрия	—	—	—	35—55	—
pH	5,0—5,5	5,0—6,0	4,6—5,0	7,5—9,0	4,1—5,0
Условия процесса:					
температура, °С	90—95	90—95	88—92	78—88	85—95
плотность загрузки, дм ³ /л	1—2	1—2	1—2	1—2	1—2
скорость, мкм/ч	18—25	15—25	15—18	8—12	10—15
Массовая доля фосфора в покрытии, %	7—10	4—8	8—12	3—7	3—7

Примечания: 1. Растворы № 1, 4 к 5 корректируют до накопления 150—200 г/л фосфитов; раствор № 2 — до накопления 350—400 г/л фосфитов.

в виде табл. 9.8. Основными критериями при выборе составов растворов, включенных в этот ГОСТ, были: достаточно высокая стабильность процесса, достигаемая введением во все кислые растворы стабилизаторов — тиомочевины, сульфида свинца или маленинового ангидрида, возможность периодического или непрерывного корректирования большинства составов растворов до концентрации фосфит-ионов 200—400 г/л, высокая (до 18—25 мкм/ч) скорость осаждения покрытий и удовлетворительная технологичность процесса.

Состав, структура и свойства покрытий

В состав никелевых покрытий, полученных с помощью гипофосфита, всегда входит фосфор, массовая доля которого может изменяться от 2 до 15 % (25 % ат.). Обычно Ni—P-покрытия, осаж-

денные из кислых растворов, содержат 7—10, из щелочных 5—7 % Р. Снижение рН (табл. 9.9) или увеличение концентрации гипофосфита в растворе приводят к увеличению содержания фосфора в осадке. Повышение температуры раствора в зависимости от значения его рН и состава вызывает либо уменьшение, либо возрастание количества фосфора в покрытии.

Ниже приведена зависимость содержания фосфора в покрытии от величины рН раствора:

рН	5,8	5,0	4,5	4,0	3,0
Р, массовая доля (%)	2,2	3,5	8,9	11,4	14,1

Ni—Р-покрытия, полученные по методу Каниген, наряду с 7—10 % Р содержат также 0,0005 % N₂; 0,0023 % O₂; 0,04 % С; 0,0016 % H₂ (~20 см³/100 г), а также примеси Co, Al, Fe, Cu, Mn, Pb и Si. В покрытиях, полученных из растворов другого типа, содержание включенного водорода, оказывающего большое влияние на свойства осадков, может достигать 30—36 см³/100 г.

Строение Ni—Р-покрытий слоистое, что связано, по-видимому, с колебаниями в распределении фосфора по толщине осадка; периодичность этих колебаний составляет 1—3 мкм. В исходном состоянии покрытия, содержащие <4—5 % Р, характеризуются кристаллической, а с более 8—9 % Р аморфной структурой. Сплавы с промежуточным количеством фосфора (4—8 %) представляют собой системы, имеющие две фазы: кристаллическую и аморфную.

В процессе термической обработки, широко используемой для улучшения свойств осадков, в структуре покрытий происходят существенные изменения. Они связаны с такими процессами, как модификационный переход α -Ni в β -Ni, распад твердого раствора, выделение из него в области температур около 400 °С фосфида Ni₃P с тетрагональной решеткой и при повышении температуры — рост и коагуляция зерен осадка.

Покрытия с 7 % Р после нагрева состоят из 50 % (объемная доля) фазы Ni₃P и 50 % кристаллического никеля. В сплавах с меньшим содержанием фосфора матрицей является фаза твердого раствора на основе β -Ni с равномерно распределенными в ней частицами Ni₃P. В сплавах с большим содержанием фосфора, наоборот, матрицей может оказаться фаза Ni₃P, в которой наблюдаются отдельные участки фазы никеля. Указанные принципиальные различия в структурно-фазовом составе часто объясняют скачкообразные изменения свойств Ni—Р-покрытий в области ~7 % Р.

Физические, химические и технологические свойства Ni—Р-покрытий определяются прежде всего количеством в них фосфора, зависящим в свою очередь от состава раствора и условий проведения процесса. Большое влияние оказывает также структура осадков и ее изменение в результате термического воздействия.

Плотность сплава Ni—P в связи с содержанием неметаллического компонента ниже (7,85—8,52), чем чистого металла (8,90). Длительное использование раствора без корректирования его состава приводит к образованию покрытий с повышенным содержанием фосфора и соответственно пониженной плотностью. После термической обработки плотность Ni—P-покрытий незначительно увеличивается.

Удельное электрическое сопротивление Ni—P сплавов с 8—9 % P в 5—8 раз превышает соответствующие значения для чистого металлургического никеля (6,84 мкОм·см). Для покрытий с еще большим содержанием фосфора оно может достигать 400—460 мкОм·см. После прогрева удельное электрическое сопротивление уменьшается, что связано с выделением из покрытий фосфида и соответственно снижением количества фосфора в матрице никеля; особенно резко эти изменения происходят при 280—350 °C. Электрическое сопротивление зависит не только от содержания фосфора, но и от присутствия других примесей, характер которых определяется природой компонентов раствора. Так, величины электрического сопротивления осадков из ацетатных и янтарнокислых растворов различаются в 10 раз, что, возможно, обусловлено разным количеством включаемого в сплав углерода. Переходное электрическое сопротивление осадков в зависимости от содержания в них фосфора для нагрузок 20—40 г составляет 20—100 мОм.

Удельная теплопроводность Ni—P-осадков в 15—20 раз меньше соответствующей характеристики гальванических никелевых покрытий; коэффициент же термического расширения отличается незначительно.

Возможность использования химических покрытий в электронной и радиотехнической промышленности определяется их паяемостью. Поверхность Ni—P-сплавов довольно быстро пассивируется и поэтому пайку во избежание специальной предварительной подготовки поверхности следует осуществлять непосредственно после нанесения покрытий.

Лучше всего поддаются пайке покрытия с ~7 % P. При этом паяемость определяется не содержанием неметалла, а типом раствора, используемого при получении покрытий, в частности природой лиганда. Это сказывается на структурных характеристиках осадков: шероховатости, развитии в осадке микрокапилляров, присутствии аморфной фазы, а также наличии определенной текстуры роста.

Железо и его сплавы, покрытые осадком Ni—P, сварке не подлежат вследствие возникающей в изделиях «красной ломкости», связанной с диффузией в них фосфора.

В табл. 9.9 приведены механические свойства химических Ni—P-покрытий различного состава. Наибольшей прочностью на разрыв характеризуются осадки, полученные в щелочных цитратных хлоридных растворах. Термическая обработка при

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Свойство	Ni	Ni—P		
		3 % P	5—6 % P	8—9 % P
Временное сопротивление разрыву, МПа	350—1070	—	390—490	450—860
Относительное удлинение, %	5—35	—	2—2,1	3—6
Модуль упругости, ГПа	150—210	—	—	120—200
Твердость (исх. сост.), ГПа	1,5—4,0	4,5—6,0	5,0—6,25	5,0—6,0
Внутренние напряжения, МПа	+150 ... + 600	—	+67 ... + 120	—108 ... +350
Коэффициент трения (по стали)	0,2	—	—	0,2—0,38

750 °С может приводить к увеличению (для сплавов с 4,5—6,5 % Р), уменьшению (для сплавов с 7,5—9 % Р) или сохранению (для покрытий с ~7 % Р) исходного значения прочности на разрыв.

Данные об относительном удлинении, определяющем пластичность, представляют интерес с точки зрения пригодности покрытий для изделий, работающих на изгиб.

Термическая обработка покрытий с 5—9 % Р при 400 °С вызывает снижение относительного удлинения, а нагрев при 750 °С — увеличение его для систем с 5—6 % Р и уменьшение для сплавов с 8—9 % Р. Для достижения максимальной пластичности покрытий с 9 % Р предлагается нагревать их при 750 °С в течение 5 ч и затем медленно охлаждать до 200 °С и ниже в атмосфере инертного газа. Повышение пластичности связывают с протеканием при этих температурах рекристаллизации.

Твердость Ni—Р-покрытий всегда превышает значения, свойственные металлам, полученным металлургическим и гальваническим путем, и практически мало зависит от содержания в них фосфора.

В результате термической обработки твердость сплавов обычно возрастает для систем с 4—11 % Р, в области температур 400 °С достигает максимума (~9—10 ГПа), примерно соответствующего твердости гальванического хрома. Нагрев при этом осуществляют на воздухе или в атмосфере инертного газа в течение 1—2 ч. Такое поведение покрытий является следствием возникновения в них фазы Ni_3P и дисперсионного твердения матрицы твердого раствора, а также более высокой твердости указанного фосфида.

Следует указать также на возможность значительного повышения твердости Ni—Р-осадков при использовании низкотемпературного нагрева и увеличении его продолжительности (табл. 9.10). Низкотемпературная обработка предпочтительна в тех случаях, когда материал основы не может быть подвергнут воздействию

ТАБЛИЦА 9.10

ТВЕРДОСТЬ Ni—P-ПОКРЫТИЙ (9 % P)
ПОСЛЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Темпера- тура нагре- ва, °C	Продолжи- тельность, ч	Твердость, ГПа
Исходное состояние	—	5,0
232	28	8,2
260	25	8,0
288	18,5	9,5

высоких температур или когда необходимо уменьшить окисление поверхности покрытия.

Высокотемпературный нагрев (650—800 °C) покрытий, содержащих менее 8—9 % P, приводит к значительному уменьшению их твердости; лишь у систем с 11 % P и более твердость сохраняет достаточно высокие значения (6—8 ГПа) (табл. 9.11).

Высокая твердость химически восстановленного никеля представляет интерес с точки зрения его износостойкости, хотя прямая связь этих параметров отсутствует. Стойкость к износу Ni—P-покрытий существенно выше, чем гальванического никеля, и после термической обработки почти равна износостойкости твердого хрома. Износ сплавов в условиях сухого трения в 9—10 раз меньше, чем ненаклепанных сталей. Наибольшей износостойкостью обладают покрытия, содержащие более 7 % P и отожженные при 400—600 °C. С увеличением содержания фосфора износ образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке, падает; в исходном состоянии или при низкой (250 °C) температуре термической обработки влияние фосфора обратное. Часто наблюдаемое несоответствие между износом и твердостью прогретых покрытий связано с присутствием в них фосфидов, придающих системе матрица—включение хрупкость.

На прочность сцепления оказывают влияние внутренние напряжения. Обычно наибольшими внутренними напряжениями характеризуются осадки как с незначительным, так и с большим

ТАБЛИЦА 9.11

ТВЕРДОСТЬ Ni—P-ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА
В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ НАГРЕВА

Содержание фосфора в покрытии, %	Твердость, ГПа, при температурах, °C			
	исходное состояние	400	600	750—850
3,6	6,0	8,5	—	—
4,0	6,25	9,0	7,0	3,0
5,8	5,5	9,3	4,4	3,6
7,1	5,4	9,5	5,2	4,2
8,5	5,5	10,5	6,5	—
9,4	5,1	—	5,1	—
11,0	6,0	9,25	8,0	6,0

количеством фосфора. Увеличение содержания фосфора в толстых покрытиях от 4,5 до 12,4 % приводит к снижению растягивающих внутренних напряжений (от +112 МПа), прохождению их через 0 (при 7,5—8,5 % Р) и возрастанию сжимающих напряжений (до —108 МПа). Введение в раствор химического никелирования сахара и других серусодержащих органических добавок дает возможность осаждать покрытия с низкими внутренними напряжениями.

Поскольку отжиг связан со сжатием покрытий, то в системах со сжимающими напряжениями нагрев приводит к их снижению, а в системах с напряжениями растяжения — к их возрастанию (табл. 9.12). Учет основных факторов, влияющих на величину внутренних напряжений (содержание фосфора и других включений, природа основы, термическая обработка), позволил получить свободные от напряжений 100-мкм покрытия из Ni—Р на бериллиевых зеркалах.

ТАБЛИЦА 9.12

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ Ni—P-ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ НАГРЕВА (190 °С)

Содержание фосфора в покрытии, %	Внутренние напряжения *, МПа		Содержание фосфора в покрытии, %	Внутренние напряжения *, МПа	
	исходное состояние	после термической обработки		исходное состояние	после термической обработки
4,5	+112	—	8,1	+13	+69
6,0	+67	—	9,0	—14	—
6,9	+27	+80	10,7	—55	+30
8,0	+19	+64	12,4	—108	—27

* «+» — напряжения растяжения; «—» — напряжения сжатия.

Сцепление Ni—Р-покрытия с железом, сталью, медными сплавами оценивается величинами, лежащими в пределах 210—415 МПа. При рациональной подготовке основы сцепление с ней химических сплавов, даже в их исходном состоянии, достаточно хорошее, особенно при ведении процесса в кислых растворах. Термическая обработка изделий благоприятствует взаимной диффузии и атомарному взаимодействию металлов основы и покрытия приводит к улучшению адгезии осадков.

Ni—Р-сплав устойчив к действию щелочей и органических кислот; повышенная химическая стойкость свойственна системам с 10 % Р, а также Ni—Р-сплавам после их высокотемпературной обработки при 650—750 °С.

Вследствие меньшей пористости Ni—Р-осадки обычно лучше защищают от коррозии, чем электролитический никель. Наибольшим коррозионно-защитным действием в отношении стали и дру-

гих подвергающихся коррозии металлов обладают покрытия, полученные из кислых растворов при содержании более 8 % Р, в основном 10—12 % Р. С уменьшением количества фосфора защитные свойства покрытий снижаются. Продукты разложения стабилизаторов и блескообразователей (Cd, Pb, S), включаемые в состав покрытий, снижают их коррозионнозащитное действие.

Одним из эффективных способов повышения защитных характеристик Ni—Р-покрытий в отношении стали является диффузионная термическая обработка на воздухе или в азоте в течение 3—100 ч при 650 °С и более высоких температурах. Повышению коррозионнозащитного действия способствует также нанесение двухслойных покрытий с предварительным осаждением слоя химической меди.

Ni—Р-осадки можно применять также для улучшения устойчивости деталей в случае коррозии под напряжением. Так, при не слишком высоких (170 МПа) растягивающих усилиях наблюдается существенное повышение стойкости в условиях кипящего раствора $MgCl_2$, а именно 1900 ч против 6—8 ч для образцов с гальваническим никелем. В определенных средах Ni—Р-покрытия способны противостоять кавитационному воздействию.

Магнитные свойства Ni—Р-осадков значительно зависят как от их микроструктуры, так и от содержания в них фосфора и условий термической обработки. Включение фосфора в никель приводит к довольно резкому снижению вообще невысоких его ферромагнитных характеристик. Коэрцитивная сила Ni—Р-осадков с 3—6 % Р составляет 800—6400 А/м, с 7—8 % 80—160 А/м, а при содержании фосфора более 8—9 %, т. е. образовании аморфной системы при использовании кислых растворов, покрытия обычно являются немагнитными. После нагрева, приводящего к концентрированию фосфора в фосфиде и соответственно к снижению его содержания в матрице, т. е. к образованию ферромагнитной фазы никеля, коэрцитивная сила сплавов значительно (например, с 80—160 А/м до 8,8—12 кА/м) возрастает.

9.3.2. ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ—БОР

Условия получения

В последние годы для осаждения никелевых покрытий начали применять борсодержащие восстановители, в частности борогидрид натрия, диметиламин-боран, диэтиламин-боран и гидразин-боран. Указанные соединения представляют большой интерес прежде всего вследствие их высокой восстановительной емкости. Так, для восстановления 1 г никеля требуется 0,3 г борогидрида натрия или 0,7 г ДМАБ, в то время как для гипофосфита натрия эта величина составляет 3,0 г. Большая восстановительная емкость борсодержащих соединений обуславливает медленное накопление продуктов их окисления в растворе, что при хорошей растворимости образующихся веществ делает возможным дли-

тельное использование раствора, особенно в условиях корректирования его состава. Покрытия, образующиеся при использовании этих восстановителей, содержат в своем составе бор, что открывает перспективы для получения сплавов с новыми свойствами: повышенной твердостью, большой износостойкостью, высокой температурой плавления, пониженным переходным электрическим сопротивлением и т. д.

Из борсодержащих реагентов в настоящее время наиболее широко применяется борогидрид. Составы некоторых растворов с борогидридом приведены в табл. 9.13.

ТАБЛИЦА 9.13

БОРОГИДРИДНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Состав раствора и условия процесса	Раствор						
	№ 1 ^{*1}	№ 2 ^{**}	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Состав, г/л:							
хлорид никеля . . .	30	25—35	30	24	20	10	—
сульфат никеля . . .	—	—	—	—	—	—	33
борогидрид натрия	0,6	1—1,5	0,8	0,4	0,67	1,1	1,0
этилендиамин (98 %-ный) мл/л	60	55—65	15	—	—	—	—
триэтилентриамин . .	—	—	—	—	—	—	87
моноэтаноламин, мл/л	—	—	—	—	—	50	—
тарtrat натрия безводный	—	—	—	—	—	31	—
сегнетова соль . . .	—	—	40	—	65	—	—
гидроксид аммония (28 %-ный), мл/л . . .	—	—	—	120	—	—	—
2-меркаптобензотиазол ^{*3}	—	5·10 ⁻³ — 1·10 ⁻³	—	—	—	—	—
хлорид свинца ^{*2} . .	—	2·10 ⁻² — 4·10 ⁻³	—	—	—	—	—
стабилизатор Нибодур	0,02	—	—	—	—	—	—
сульфит калия . . .	—	—	1—1,5	—	—	—	—
нитрат таллия . . .	—	—	—	—	—	0,1	—
едкий натр	40	35—45	40	—	40	12	40
pH	14	13—14	13	12	14	—	14
Условия процесса:							
температура, °C . . .	90—95	85—95	50	60	97	60	97
скорость, мкм/ч . . .	10—30	12—18 ^{*4}	—	1,3	1,2	0,8 ^{*4}	3,0

^{*1} Раствор для осаждения Ni—В-покрытие по методу Нибодур. ^{*2} ГОСТ 9.305—84; вместо хлорида свинца в 2-меркаптобензотиазола можно вводить хлорид таллия 0,07—0,1 г/л с нитритом натрия 0,5—1,2 г/л или нитрат таллия 0,08—1,2 г/л. ^{*3} При использовании хлорида таллия и нитрита натрия скорость осаждения 10—20 мкм/ч, при использовании нитрата таллия 20—30 мкм/ч. ^{*4} г/(дм²·ч).

Одна из особенностей борогидридных ванн — необходимость использования высокого, равного 12—14, значения pH, достигаемого обычно введением в раствор гидроксида щелочного ме-

талла. В более кислых средах борогидрид быстро разлагается в результате гидролиза, а при $\text{pH} < 10$ происходит самопроизвольное объемное восстановление порошка.

Учитывая большую щелочность борогидридного раствора, применяют лиганды, обеспечивающие образование простых или смешанных комплексов никеля и содержащие одну или несколько

из следующих функциональных групп: $-\text{NH}_2$, >NH , >N- , $=\text{NH}$, $-\text{COOH}$ (этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилен-тетраамин, этилендиаминтетрауксусная кислота, этаноламин, лимонная, винная, янтарная, малоновая, глутаровая, щавелевая кислоты). Концентрацию комплексообразующих веществ устанавливают в зависимости от их природы, значения pH раствора и концентрации соли никеля. Рекомендуется поддерживать следующие значения молярного соотношения соли никеля и лиганда: $\text{Ni/этилендиамин} = 1/3 \div 1/10$; $\text{Ni/триэтилентетраамин}$ или Ni/тарtrat $\text{K-Na} = 1/2 \div 1/10$. Цитраты и тартраты применяют обычно при низких температурах и низких концентрациях ионов OH^- и металла. В случае использования в качестве лигандов аминов (в достаточно больших количествах) гидроксид щелочного металла можно в раствор не вводить.

Борогидридные растворы почти всегда должны содержать стабилизирующие добавки, в качестве которых, в частности, используют неорганические и органические соединения серы (II) [тиосульфаты, серусодержащие алифатические и ароматические карбоновые кислоты, ароматические сульфиды, тиофены, алкил-(арилалкил)-меркаптофталевый ангидрид, тионафены, тиазолы, алкилселен-тиофенкарбоновые кислоты], оксиды и соли металлов IIB—VIB групп Периодической системы элементов (Cd, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Se). Указанные элементы добавляют в ванну либо в катионной (PbCl_2), либо в анионной (Na_2AsO_3), либо одновременно в той и другой формах (Ti_2HAsO_4). Стабилизаторы используют отдельно или в смеси друг с другом в количестве 0,005—2,0 г/л.

Концентрация основных компонентов раствора (в том числе стабилизаторов) оказывает существенное влияние на внешний вид покрытий. Так, при высоком содержании NaBH_4 (2,5 г/л), пониженной концентрации TiNO_3 (0,05 г/л) и низкой температуре (60 °C) образуются матовые черные покрытия, в то время как низкая концентрация NaBH_4 (0,6 г/л), повышенная TiNO_3 (1,7 %) и высокая температура (98 °C) способствуют формированию сатиновых и полублестящих осадков.

Процесс осаждения Ni—В-покрытий осуществляется чаще всего при высокой (90—97 °C) температуре и только при использовании некоторых стабилизаторов (например, TiNO_3) и лигандов (например, аммиака) температура может быть снижена до 50—60 °C. Однако процесс в этих условиях значительно замедляется. Чем выше температура процесса, тем на более высоком уровне

надо поддерживать рН раствора. При этом для предотвращения выпадения осадка гидроксида никеля следует увеличивать и концентрацию лиганда. Учитывая отмеченные особенности, в борогидридных растворах можно покрывать только материалы, устойчивые к действию агрессивных щелочных сред и высоких температур.

Оптимальное значение плотности загрузки, обеспечивающее достаточно высокие значения скорости осаждения покрытия и степени использования восстановителя, составляет 1—2 дм³/л, а при покрытии в барабанах — до 8—10 дм³/л.

При использовании борогидридных ванн во избежание непроизводительного расхода восстановителя очень важно соблюдать определенный порядок приготовления раствора. Сначала в водный раствор соли никеля добавляют лиганд и раствор сильно подщелачивают. Затем добавляют борогидрид, предварительно растворенный в небольшом количестве концентрированного (~2,0—2,5 М) раствора щелочи, и вводят стабилизаторы. Полученный раствор тщательно перемешивают, нагревают до требуемой температуры и погружают в него изделие для нанесения покрытий. Борогидрид может вводиться и в нагретый раствор непосредственно перед осаждением покрытий.

Преимущества растворов с боразотсодержащими восстановителями:

- 1) возможность проведения процесса в относительно широком диапазоне рН (5—10) и температур (25—70 °С), что открывает новые перспективы для металлизации пластмасс;

- 2) повышенная стабильность ванн;

- 3) возможность получения практически чистых никелевых покрытий, содержащих очень незначительное количество бора и обладающих улучшенными электрическими свойствами.

Составы растворов с диметиламин-бораном, диэтиламин-бораном и гидразин-бораном приведены в табл. 9.14.

Диметиламин-боран — наиболее распространенный восстановитель указанного класса; растворим в воде. Диэтиламин-боран легко растворяется при добавлении в воду метилового или этилового спирта. Для предварительного растворения боразотсодержащих восстановителей могут использоваться также бензол, гексан, эфиры и тетрагидрофуран. Потеря ДМАБ и ДЭАБ в результате гидролиза значительна только в сильно кислых растворах (рН < 5) и при высокой (> 75 °С) температуре. Так, в растворе с рН = 5,3 при начальной концентрации ДМАБ 3,5 г/л за 90 мин при температурах 65 и 75 °С подвергается разложению только 0,4 и 1,5 % восстановителя соответственно.

Область рабочих значений рН зависит от применяемого восстановителя. ДМАБ можно использовать в кислых и щелочных растворах, то время как ДЭАБ и ГБ — только в щелочных.

Специфическая черта процессов никелирования с использованием ДМАБ и ДЭАБ — более высокая стабильность раствора

РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ С ДМАВ, ДЭВ И ГВ

Состав раствора и условия процесса	Раствор								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5 V	№ 6	№ 7 V	№ 8	№ 9
Состав, г/л:									
хлорид никеля	30	—	30	—	—	—	25	30	15—20
сульфат никеля	—	30	—	30	25	20	25	—	—
диметиламин-боран	3,5	1	1	3,5	4	3	1,5	—	—
диэтиламин-боран	—	—	—	—	—	—	—	3	—
гидразин-боран	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5—1,5
этилендиамин (50 %-ный), мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—	10—25
пирофосфат калия	—	60	—	—	—	—	—	—	—
аминак (28 %-ный), мл/л	—	—	—	—	—	—	45	—	—
гликолевокислый натрий	—	—	15	—	—	—	—	50	—
метанол, мл/л	—	—	—	—	—	—	—	10	—
нитрат натрия	—	—	—	—	—	12	—	—	—
нитрат аммония	—	—	—	—	—	15	—	—	—
хлорид аммония	—	—	—	—	—	2·10 ⁻⁴	—	—	—
2-меркаптобензотиазол	—	—	2·10 ⁻³	—	2·10 ⁻³	—	—	—	—
ацетат свинца	—	—	—	—	—	—	—	—	—
янтранокислый натрий	—	—	—	—	15	—	—	20	35—60 *
ацетат натрия	—	—	—	—	—	—	—	20	1,5
сульфат калия	—	—	—	18	—	—	—	—	—
✓ глицин	—	—	—	—	—	—	—	—	—
малоновая кислота	40	—	—	27	—	—	—	—	—
малеиновая кислота	—	—	—	—	—	—	—	—	—
нитрат таллия	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—
лаурилсульфат натрия	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH	6—7 (NH ₄ OH)	10,2 (NH ₄ OH)	5,6	7 (NH ₄ OH)	5,9 (NaOH)	6,5—7,5	10,7 (NaOH)	5—7	8,5—10,5
Условия процесса:									
температура, °С	70	70	65	71	55	25—35	25	60—65	20—50
скорость, мм/ч	7—9	6—7	—	14	10	—	2,5	—	0,3—1,5/ 30 мин

* Ацетат калия.

в отношении его рН. Это связано, в частности, с подавлением снижения рН, происходящего при восстановлении никеля, за счет образования диметиламина и борной кислоты. Количество добавляемых буферных веществ, зависящее от концентрации соли никеля, обычно составляет 1—3 моля на 1 моль соли. Скорость осаждения лишь в незначительной степени обусловлена концентрацией никеля и уменьшается с увеличением рН раствора (табл. 9.15).

Температура процесса находится в интервале 25—70 °С, при этом в наиболее низкотемпературных растворах используют ДМАБ. С этим восстановителем используются два типа растворов: кислые (рН = 5÷6), обычно «работающие» при 50—70 °С со скоростью 7—9 мкм/ч, и щелочные (рН = 7÷10), допускающие работу при 25—35 °С со скоростью 1—3 мкм/ч. Для увеличения скорости нанесения покрытия и предотвращения образования на нем питтинга в раствор вводят смачивающие агенты (например, лаурилсульфат натрия), использование которых особенно желательно при проведении процесса при низких температурах.

В качестве стабилизирующих добавок применяют те же вещества, что и в борогидридных системах. Следует отметить хорошие стабилизирующие свойства гликолевой и гептаглюконовой кислот.

Имеются сведения о возможности применения других боразотсодержащих восстановителей, составы растворов с которыми представлены в табл. 9.16.

Состав, структура и свойства покрытий

Борогидриды и боразотные соединения позволяют получать покрытия с широким диапазоном содержания в них бора, массовая доля которого составляет от сотых долей до 10 % (~38 ат. %). При этом сплавы, осажденные из диалкиламин- или гидразин-борановых растворов, содержат меньшее количество бора (обычно 1—3,5 %) по сравнению с борогидридными системами (5—7 %). При использовании ДМАБ концентрация бора может составлять всего 0,05—0,3 % и покрытия по своим свойствам приближаются к чистому никелю. Наибольшее влияние на количество бора, включаемого в осадок, оказывает величина рН раствора. Увеличение рН приводит к снижению содержания бора. Повышение концентрации восстановителя или температуры раствора незна-

ТАБЛИЦА 9.16
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ
ЛИГАНДА И рН
ДИМЕТИЛАМИН-БОРАНОВОГО
РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ
ОСАЖДЕНИЯ
NI—В-ПОКРЫТИЙ

Лиганд	рН	Скорость процесса, мкм/ч
Цитрат	5,5	7,5
	7,4	4,0
	9,5	1,25
Глицин	5,5	15,0
	7,3	6,5
	9,2	1,5
Пирофосфат	9,3	11,7
	11,0	7,5

**РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ С МЕНЬШЕ
РАСПРОСТРАНЕННЫМИ ВОРАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ**

Состав раствора и условия процесса	Раствор			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
хлорид никеля	12	15—20	—	—
муравьинокислый никель	—	—	7,5	—
диметиламинборан	—	—	—	2—3,5
пиридин-боран	3,7	—	—	—
морфолин-боран	—	—	10	—
этилендиамин-боран	—	0,9—2,5	—	—
глицин	—	—	10	—
пирофосфат калия	20	—	—	—
лимонная кислота	—	—	—	10—50
едкий натр	—	2,5—8	—	—
гидроксид аммония (М)	0,67	—	—	—
2-меркаптобензотиазол	—	—	—	1·10 ⁻⁴
нитрат таллия	0,05	—	—	—
тиосульфат натрия	—	0,02—0,1	—	—
pH	—	12,7—13,0	3—7	8,5—10 (NH ₄ OH)
Условия процесса:				
температура, °С	80—85	30—70	20—100	50—70
скорость, мкм/ч	3,4—4,6	—	—	—

чительно увеличивает его концентрацию. В отличие от процесса с гипофосфитом Ni—В-покрытиям свойственна большая равномерность состава по толщине.

Ниже приведены данные о влиянии pH диметил-борановых растворов на содержание бора в покрытиях:

Раствор I

pH	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
В, %	2,7	2,4	2,1	1,5	0,7

Раствор II

pH	5,5—6,5	7—8	10—11
В, %	4—4,5	1—1,5	0,2—0,5

Кроме бора, в покрытия могут включаться продукты разложения стабилизаторов, а также другие примеси. Так, количество таллия может составлять 1—5 %, а осадки, полученные в растворах с ДМАБ и содержащие 0,2—4,3 % В, включают 0,002—0,009 % Mg; 0,001—0,02 % Cu; 0,0089—0,04 % Fe; 0,023 % Mn; 0,005—0,33 % Co; 0,011—0,015 % Al; 0,031 % Mo; 0,003—0,011 % Ca; 0,003—0,02 % Si и следы Zn.

Следует отметить, что Ni—В-покрытия содержат довольно значительное количество водорода: в осадках с 4,3—6,4 % В (борогидридные растворы) присутствует водорода 200—210 мл/100 г покрытия, т. е. ~0,02 %. При нагревании осадка количество

водорода резко уменьшается и уже при 300 °С составляет всего 20—30 мл/100 г; при 500 °С почти весь водород удаляется из покрытия.

Ni—В-покрытия характеризуются слоисто-столбчатым строением, свойственным химически восстановленным Со—Р-покрытиям. В исходном состоянии они представляют собой метастабильный пересыщенный твердый раствор внедрения бора в г. ц. к. β -Ni. Степень аморфизации осадка существенно зависит от содержания бора: при содержании $\geq 5,5$ % В покрытия в основном состоят из аморфной фазы, в то время как в системах с 3—5 % В наряду с этой фазой имеется и кристаллическая. При содержании бора $< 2,5$ % осадки имеют кристаллическое строение.

Нагрев покрытий приводит к распаду твердого раствора и образованию при 150—265 °С борида Ni_3B с орторомбической решеткой и при 300—350 °С борида Ni_2B — с тетрагональной. Естественно, что более сложные структурные превращения, происходящие в ходе термической обработки борсодержащих сплавов по сравнению с системами никель—фосфор, отражаются и на изменении их физико-химических свойств.

Плотность Ni—В-осадков в зависимости от содержания в них бора и других примесей составляет от 7,8 (6—7 % В) до 8,5 (0,1—3 % В).

Одной из особенностей борсодержащих сплавов является высокая температура их плавления (от 1060 °С при 7—8 % до 1450 °С при 0,1—0,5 % В в сплаве), существенно превышающая соответствующее значение для Ni—Р-систем.

Удельное электрическое сопротивление Ni—В-покрытий может быть даже ниже, чем чистого никеля. С повышением содержания бора оно существенно возрастает.

В процессе «первичного» нагрева до 1100 °С Ni—В-покрытиям свойствен отрицательный температурный коэффициент сопротивления и только при повторном нагреве электрическое сопротивление, как у большинства металлов, начинает монотонно возрастать. После термической обработки удельное электрическое сопротивление осадков снижается.

Незначительное контактное сопротивление осадков никель—бор (10—15 МОм), полученных с помощью ДМАБ и содержащих менее 1 % В, близкое к контактному сопротивлению золотых гальванических покрытий (5 МОм), и малая зависимость величины его от условий коррозионного воздействия делает этот материал весьма перспективным для электронной промышленности.

Покрытия, полученные из амин-борановых растворов, даже при длительном хранении сохраняют активность поверхности. Это, в частности, дает возможность непосредственно, точнее после кратковременной обработки сплава в 5—15 %-ном растворе H_2SO_4 , наносить на эти покрытия блестящие гальванические Си-осадки.

В лучшей степени поддаются пайке сплавы, содержащие менее 1 % В. Краевой угол смачивания поверхности Ni—В

(0,25 % В) припоем при использовании флюса уменьшается с ~ 149 до $\sim 32^\circ$, т. е. указанные системы обладают повышенной по сравнению с Ni—Р паяемостью, однако значительно уступают никелю.

Изделия из железа и стали, покрытые Ni—В, могут быть подвергнуты сварке без применения защитной атмосферы.

Системы Ni—В из борогидридных растворов, содержащие 3—8 % В, обладают меньшей пластичностью, чем Ni—Р-осадки. Максимальная прочность и пластичность свойственна сплавам с малым количеством бора.

Твердость борсодержащего никеля в исходном состоянии составляет 6—8 ГПа, т. е. на 2—3 единицы больше твердости системы Ni—Р. Твердость не зависит ни от типа применяемого раствора, ни от содержания бора в осадке, что подтверждается следующими данными:

Содержание бора, % . . .	0,2	0,1—5	0,6—4,7	0,7—2,7	1	1,2	4,3	5	6,4
Твердость, ГПа	8,05	6,0—8,0	7,0—7,25	7,3—7,4	8,0	7,1	7,25	6,0—7,0	6,0

В результате нагрева при 350—550 °С твердость сплавов обычно увеличивается и достигает максимума, равного 11—13 ГПа для покрытий с 4—7 % В (табл. 9.17). Увеличение твердости обусловлено дисперсионным твердением при выделении фаз Ni₃В и Ni₂В; снижение твердости является следствием снятия внутренних напряжений, частичной коагуляции и рекристаллизации выделившихся фаз. После высокотемпературного ($\sim 800^\circ\text{C}$) нагрева покрытия с 0,2—4,7 % В имеют твердость, равную 3,3—4,5 ГПа. Как и в случае Ni—Р-систем, значительное повышение твердости осадков Ni—В может быть достигнуто также в результате их длительного низкотемпературного нагрева.

ТАБЛИЦА 9.17

ТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ NI—В-ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Раствор	Режим обработки		Твердость, ГПа	Износ (потери массы), мг
	t, °C	t, ч		
Борогидридный	200	3	9,8	104
	280	16	11,6	43
	400	1	11,2	68
Кислый диметилборановый	200	3	7,6	234 *
	280	16	11,8	427 *
	400	1	13,1	419 *

* Осадки характеризуются наличием трещин.

Износостойкость не прошедших термической обработки бор-содержащих никелевых сплавов и гальванических никелевых покрытий, полученных, в частности, в сульфатном электролите, приблизительно одинаковая. Нагрев приводит к уменьшению износа Ni—В-осадков, который становится меньше износа прогретого никель-фосфора. Для термообработанных систем Ni—В в отличие от их фосфорсодержащих аналогов наблюдается прямая зависимость между износостойкостью и твердостью.

Существенного улучшения механических характеристик (пластичности, твердости, износостойкости, коэффициента трения) можно достигнуть путем введения в Ni—В-осадки таллия в количестве 2—4 % (табл. 9.18).

ТАБЛИЦА 9.18

ВЛИЯНИЕ ТАЛЛИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Ni—В-ПОКРЫТИЙ (4 % В) В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ (20 мин, 325 °С) *

Массовая доля Тl, %	Микротвер- дость, ГПа	Пластичность	Кoeffи- циент трения	Объемный износ · 10 ⁻⁶ , мм ³
0	7,1/7,7	Плохая	0,15/0,11	120/46
2	7,4/10,55	Удовлетворительная/хо- рошая	0,12/0,09	30/7,5
4	7,7/10,2	Хорошая	0,12/0,09	38/8,1
6	7,3/8,9	Удовлетворительная	0,12/0,10	54/12,0
12	7,1/7,9	Плохая	0,14/0,12	75/32

* В числителе — исходное состояние, в знаменателе — после термической обра-
ботки.

Коэффициент трения скольжения Ni—В в парах с закаленной инструментальной сталью, чугуном или хромовым покрытием при использовании смазки уменьшается с 0,36—0,44 до 0,1—0,13.

Покрытия Ni—В свойственны растягивающие внутренние напряжения, которые по величине (90—500 МПа) обычно выше, чем у покрытий Ni—Р. Внутренние напряжения увеличиваются со снижением количества бора в осадке. Так, для покрытий толщиной ~13 мкм, содержащих 4,3; 1,2 и 0,4 % В, величины внутренних напряжений составляют 120, 310 и 480 МПа соответственно.

Данные о химической стойкости Ni—В-покрытий приведены в табл. 9.19. Показатель К0 соответствует скорости коррозии менее 1 · 10⁻³ мм/год (очень высокая устойчивость), К1 — менее 5 · 10⁻³ мм/год (высокая устойчивость), К2 — менее 10 · 10⁻³ мм/год (устойчивость), К3 — более 10 · 10⁻³ мм/год (условная устойчи-
вость), К4 — более 20 · 10⁻³ (отсутствие устойчивости). Сталь, покрытая сплавом Ni—В, устойчива в растворах едких щелочей, хлорированных и других углеводородах, в растворах солей-

СТОЙКОСТЬ NI—В-ПОКРЫТИЙ (5 % В) НА СТАЛИ В РАЗЛИЧНЫХ
АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ (ТОЛЩИНА ПОКРЫТИЙ 30 мкм,
ТЕМПЕРАТУРА ИСПЫТАНИЙ 20 °С)

Коррозионная среда	Продолжи- тельность испытаний • сут.	Температура термообра- ботки, °С	Скорость коррозии, 10 ⁻³ мм/год	Пока- затель коррозии
1	2	3	4	5
Ацетон, х. ч.	56	Без обработки 200 350	0 0 0,5	K0 K0 K0
Этанол, 20 %-ный раствор	56	Без обработки 200	0,08 0,12	K0 K0
Этиленгликоль	84	Без обработки 200 350	0,2 0,2 0,2	K0 K0 K0
Муравьиная кислота, концентрированная	21	Без обработки 200 350	90,0 75,0 71,0	K4 K4 K4
Аммиак, 25 %-ный раствор	46	Без обработки 350	40,0 30,0	K4 K4
Хлорид аммония, 5 %-ный раствор	60	Без обработки 200 350	24,0 18,0 25,0	K4 K3 K4
Нитрат аммония, 20 %-ный раствор	1,5	Без обработки 200 350	Растворение покрытия	K4 K4 K4
Сульфат аммония, раствор (800 г/л)	42	Без обработки 200	3,5 3,9	K1 K1
Бензол (без серы)	56	Без обработки 200 350	0 0 0	K0 K0 K0
Бутилацетат	56	Без обработки 200 350	0 0 0,5	K0 K0 K0
Хлороформ	56	Без обработки 200 350	0 0 0	K0 K0 K0
Уксусная кислота 99,8 %-ная	20	Без обработки 200 350	84 97 124	K4 K4 K4
Формалин, 30 %-ный раствор	56	Без обработки 200 350	13 11 10	K3 K3 K3
Едкое кали или едкий натр, 50 %-ный рас- твор	60	Без обработки 200 350	0 0 0	K0 K0 K0
Бихромат калия, 10 %-ный раствор	42	Без обработки 200 350	0 0 0	K0 K0 K0
Перманганат калия, насыщенный раствор	42 **	Без обработки 200 350	1,1 1,3 1,4	K1 K1 K1
Цитрат натрия, 10 %-ный раствор	42	Без обработки 200 350	10 11 15	K3 K3 K3

Коррозиконная среда	Продолжи- тельность испытаний	Температура термообра- ботки, °C	Скорость коррозии, 10 ⁻³ мм/год	Пока- затель коррозии
1	2	3	4	5
Тиосульфат натрия, 25 %-ный раствор	60 28 60	Без обработки 200 350	6,0 6,2 5,9	K2 K2 K2
Ацетат никеля, 10%- ный раствор	42	Без обработки 350	13 15	K3 K3
Фенол технический	42	Без обработки 200 350	0 0 0,4	K0 K0 K0
Пиридин	84	Без обработки 200 350	0,3 0,5 0,4	K0 K0 K0
Фосфорная кислота, 85 %-ная	20	Без обработки 200 350	Растворение покрытия	K4 K4 K4
Серная кислота, 2 %-ный раствор	27	Без обработки 200 350	То же	K4 K4 K4
Четыреххлористый углерод	56	Без обработки 200 350	0 0,1 0,3	K0 K0 K0
Винная кислота, на- сыщенный раствор	42	Без обработки 200 350	3,4 7,5 9,6	K1 K2 K2
Лимонная кислота, насыщенный раствор	42	Без обработки 200 350	42 11,5 33	K4 K3 K4
Трихлорэтилен	56	Без обработки 200 350	0 0 0	K0 K0 K0
Четыреххлористый титан	42	Без обработки 200 350	0,8 0,6 0,4	K0 K0 K0

* Продолжительность обработки 2 ч. ** Использовались кипящие растворы.

окислителей (бихромат, перманганат) и обладает пониженной стойкостью в растворах аммиака и солей аммония. В неорганических и органических кислотах скорость коррозии составляет более $20 \cdot 10^{-3}$ мм/год, поэтому покрытия Ni—В в этих средах использовать не рекомендуется. Термическая обработка сплавов при 200 или 350 °C либо вообще не влияет на скорость коррозии, либо способствует ее повышению. В связи с этим особого внимания заслуживают сведения о высокой коррозионной устойчивости Ni—В-осадков, подвергнутых нагреву на воздухе при повышенных (>500 °C, преимущественно 600—650 °C) температурах. Стойкость этих сплавов обусловлена как образованием на границе раздела «покрытие—основа» достаточно толстых диффузионных

зон с повышенной концентрацией бора, так и формированием на поверхности покрытий стеклообразной пленки из оксидов бора. Последнее объясняет также высокую стойкость борсодержащих сплавов против высокотемпературного окисления.

Защитные свойства Ni—В-осадков при солевых испытаниях обычно сопоставимы с соответствующими характеристиками Ni—Р-сплавов и существенно выше, чем гальванических никелевых покрытий. Так, покрытия с 1 % В при толщине 2,5 мкм обеспечивают лучшую защиту в отношении стали, чем электроосажденный никель толщиной 25 мкм.

Магнитные характеристики Ni—В-покрытий указывают на то, что включение бора в никель приводит к резкому уменьшению значений максимальной и остаточной индукций. Сплавы с содержанием меньше 5,5 % В независимо от температуры отжига являются ферромагнитными, в то же время покрытия с 6,4 % В проявляют ферромагнетизм лишь после отжига в интервале от 200 до 300 °С. Коэрцитивная сила Ni—В-осадков с 4—6 % В составляет 6—7,6 кА/м и после нагрева может возрасти до 10,4—12,8 кА/м.

Поверхность Ni—В-покрытий в зависимости от состава раствора и условий процесса может иметь различный внешний вид: от матово-черной до блестящей. Обычно все факторы, приводящие к уменьшению скорости процесса, способствуют образованию менее шероховатых покрытий. В соответствии с этим гладкие полублестящие покрытия формируются при уменьшенной концентрации NaBH_4 и повышенном содержании TiNO_3 . Исключением из указанного правила является влияние температуры.

9.3.3. НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Для химического никелирования применяется также способ нанесения покрытий с помощью соединений гидразина, а именно гидразин-гидрата, его сульфатов или хлоридов ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$). Указанные восстановители позволяют осаждать практически чистые никелевые покрытия (97,1—99,5 % Ni), не содержащие фосфора и бора. В табл. 9.20 приведены составы некоторых гидразиновых растворов.

Процесс формирования покрытий осуществляют исключительно в щелочной среде; поэтому в состав всех растворов входят лиганды. Скорость процесса очень незначительна; при этом в хлоридных растворах она в большинстве случаев ниже (на 30—50 %), чем в сульфатных. Для повышения скорости осаждения рекомендуется повышать температуру, используя автоклав, или вводить в раствор специальные добавки. Введение гептамолибдата аммония дает возможность не только увеличить скорость процесса, но также повысить стабильность раствора и улучшить коррозионную стойкость покрытий. Преимущество гидразинсодержащих систем состоит в том, что в растворе не накапливаются продукты

ГИДРАЗИНОВЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Состав раствора я условия процесса	Раствор				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав, г/л:					
хлорид никеля	4,8	—	—	20	—
сульфат никеля	—	35	—	—	30
ацетат никеля	—	—	60	—	—
гидразин-гидрат	32	100	100	—	—
гидразин-сульфат	—	—	—	—	15
гидразин-гидрохлорид	—	—	—	50	—
винная кислота	—	50	—	—	—
тарtrat натрия	4,6	—	—	—	—
сегнетова соль	—	—	—	40	—
гликолевая кислота	—	—	60	—	—
трилон Б	—	—	25	—	—
[NH ₂]/[H ₂ O], ч. (по объему)	—	—	—	—	1/2
гептамолибдат аммония	—	15	—	—	—
pH	10	12,5	11	10	—
Условия процесса:					
температура, °C	95	90	90	85—90	160 *
скорость, мкм/ч	—	—	12	2 мкм/30 мин	0,4

* Осаждение в автоклаве.

окисления восстановителя. Это открывает дополнительные возможности для длительного ведения процесса при условии корректирования состава раствора.

Состав и свойства никелевых покрытий из гидразиновых растворов:

Состав, %:	
Ni	97,1—99,5
H ₂	0,015—0,067
O ₂	0,090—0,463
N ₂	0,241—0,346
C	0,04
S	0,005
Цвет	От темно-серого до коричневого
Плотность	8,5 (исх.); 7,9 (760 °C)
Твердость, ГПа	4,0—5,0 (исх.); 2,75 (400 °C); <1,0 (600 °C)
Внутренние напряжения, МПа	147
Отражательная способность	В 2 раза выше, чем у Ni—P
Коэффициентная сила, кА/м	1,12—1,76
Магнитичность насыщения, Тл	0,048

Содержание газообразных примесей в Ni-осадках намного (1—2 порядка) выше, чем в Ni—P-сплавах. Термическая обработка не приводит к повышению твердости сплавов, а, напротив, вызывает ее снижение.

Покрытия характеризуются повышенной хрупкостью, высокими значениями внутренних напряжений растяжения, значительной пористостью и недостаточной коррозионной устойчивостью.

Высокотемпературный нагрев (760 °С) значительно повышает пластичность осадков. Электрические и магнитные характеристики покрытий очень близки к аналогичным характеристикам чистого никеля.

9.4. ХИМИЧЕСКОЕ КОБАЛЬТИРОВАНИЕ

Условия получения покрытий

В отличие от химического никелирования, которое можно проводить в кислой и щелочной среде, для восстановления кобальта благоприятна лишь щелочная среда.

Для нанесения Со—Р- и Со—В-осадков применяют растворы, аналогичные по составу щелочным растворам никелирования. Помимо соли кобальта и восстановителя, в раствор практически всегда вводят лиганд, а часто буферное соединение и стабилизатор. Из лигандов наибольшее распространение получили цитраты, тартраты и аммиак, однако применяют также этилендиамин, малоновую и этилендиаминтетрауксусную кислоты, другие оксикарбоновые и дикарбоновые кислоты, амины. В борогидридных растворах с цитратом и тартратом можно получать покрытия при пониженных значениях температуры, рН и низких концентрациях ионов кобальта.

В качестве буферирующих добавок чаще всего используют сульфаты и хлориды аммония, а также борную кислоту. Оптимальная концентрация солей аммония 25—50 г/л; большее количество этих солей приводит к уменьшению скорости процесса. Борная кислота в присутствии цитратов и тартратов может образовывать с кобальтом смешанные комплексы и в щелочных растворах проявлять ускоряющее действие.

Хотя растворы кобальтирования обычно меньше склонны к самопроизвольному разложению, чем растворы химического никелирования, в их состав иногда вводят стабилизаторы, например тиомочевину, тиацетамид, сульфиты, соединения кадмия, селена и др.

Значение рН для гипофосфитных и амин-борановых растворов обычно составляет 8—10, для борогидридных 12—14. Недавно разработаны кислые растворы химического кобальтирования, позволяющие наносить покрытия Со—В с помощью ДМАБ в области $\text{pH} = 5 \div 6$ с высокой (до 13 мкм/ч) скоростью.

Скорость процесса кобальтирования, как правило, ниже скорости осаждения никелевых покрытий и при повышении температуры подчиняется экспоненциальной зависимости. В гипофосфитных растворах при изменении рН, а также концентрации восстановителя и соли кобальта она проходит через максимум, величина и положение которого определяются составом раствора и условиями проведения процесса.

В табл. 9.21 и 9.22 представлены примеры составов растворов химического кобальтирования с использованием в качестве вос-

ТАБЛИЦА 9.21

ГИПОФОСФИТНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО КОВАЛЬТИРОВАНИЯ

Состав раствора и условия процесса	Раствор							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Состав, г/л:								
хлорид кобальта	30	30	30	—	—	27	34,5	—
сульфат кобальта	—	—	—	23	23	—	—	—
сульфамат кобальта	—	—	—	—	—	—	—	47
гипофосфит натрия	20	20	20	21	21	9	20	64
цитрат натрия	100	35	—	—	130	90	20	77
сегнетова соль	—	—	200	—	—	—	—	—
тарtrat натрия	—	—	—	102	—	—	—	—
малоновая кислота	—	—	—	—	—	—	5,4	—
глицин	—	—	—	—	—	—	—	23
хлорид аммония	50	50	50	—	—	45	—	—
сульфат аммония	—	—	—	80	—	—	66	—
борная кислота	—	—	—	—	31	—	—	—
pH ***	9—10	9—10	9—10	9—10	9 *	7,7—8,4	9	10,5 *
Режим процесса:								
температура, °C	90—92	90	90—92	90	90	75	80	80
скорость, мкм/ч	3—10	До 15	7,6	16	15	0,3—2	—	15 **

* Устанавливался с помощью NaOH. ** В мг/(см²·ч). *** Устанавливается с помощью NH₄OH.

ТАБЛИЦА 9.22

РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО КОВАЛЬТИРОВАНИЯ С ВОРСОДЕРЖАЩИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ И ГИДРАЗИНОМ

Состав раствора и условия процесса	Раствор						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Состав, г/л:							
хлорид кобальта	14	20	10	73	—	—	—
сульфат кобальта	—	—	—	—	30	13,2	25
гидразин-гидрат	90	—	—	—	—	—	—
борогидрид натрия	—	1,0	0,5	6,0	—	—	—
диметиламин-боран	—	—	—	—	4	4,4	4
ацетатный буфер	—	—	—	—	—	0,25 **	—
трилон Б	—	—	35	—	—	—	—
цитрат натрия	—	100	—	—	80	—	—
сегнетова соль	120	—	—	—	—	—	—
янтранокислый натрий	—	—	—	—	—	—	25
этилендиамин (50 %)	—	60	—	—	—	—	—
хлорид аммония	—	10	—	61	50	—	—
сульфат натрия	—	—	—	—	—	—	15
аммиак (25 %-ный), мл	—	—	—	200	60	—	—
едкий натр	—	40	40	—	—	—	—
pH	11,8	14	—	—	9,0	5,2	5,0
Режим процесса:							
температура, °C	95	60	92	—	80	75	70
скорость, мкм/ч	4,5	5—6	0,5 мкм; 30 мин	25 мкм; 2 ч	5 *	1 мкм; 30 мин	13

* В мг/(см²·ч). ** В моль/л.

становителя гипофосфита, борсодержащих соединений и гидразина.

Наибольшее применение среди гипофосфитных систем нашел раствор № 1, позволяющий осаждать блестящие Co—P-покрытия с хорошими магнитными свойствами.

Состав, структура и свойства покрытий

Количество фосфора и бора в Co—P- и Co—B-покрытиях составляет от 1 до 7 %. Содержание фосфора существенно зависит от состава раствора (табл. 9.23).

ТАБЛИЦА 9.23

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОДЕРЖАНИЕ ФОСФОРА
В Co—P-ПОКРЫТИЯХ (pH = 8,2; ТЕМПЕРАТУРА 92° С)

Номер раствора	Концентрация, г/л					Массовая доля P в Co—P-покрытиях, %
	хлорид кобальта	гипофосфит натрия	цитрат натрия	лимонная кислота	хлорид аммония	
1	36	16	70	—	30	2,3
2	18	20	90	10	30	3,8
3	30	30	100	—	50	5,3
4	36	50	90	10	30	6,0

Осадки Co—B (1,7 % B) включает также 0,97 % C и 0,05 % N₂, а системы с 4,0 % B содержат 500 мл/100 г H₂.

Покрытия в исходном состоянии представляют собой твердый раствор замещения фосфора (в случае использования гипофосфита) и внедрения бора (в случае применения борсодержащих восстановителей) в гексагональном α -Co. Co—P-сплавы при содержании в них фосфора, не превышающем 6 %, характеризуются кристаллическим строением, а осадки Co—B даже при 4 % B наряду с кристаллической фазой содержат фазу с жидкоподобной аморфной структурой. В Co—P-системах обнаруживается преимущественная ориентация кристаллов — текстура, направление и степень совершенства которой зависят от условий их получения и содержания в них фосфора. На шлифах поперечного среза покрытий выявляется четкая столбчатая структура, направленная перпендикулярно поверхности основы, а также слоистость, характерная для Ni—P-покрытий.

В процессе термической обработки в кобальтовых покрытиях протекают необратимые структурно-фазовые превращения, связанные с перераспределением атомов в решетке исходного α -твердого раствора, его распадом и выделением фаз фосфида Co₃P при температурах 350—550 °C (Co—P-сплавы) и фаз боридов Co₃B и Co₂B в области температур 215 и 425—460 °C соответственно (Co—B-осадки). При нагреве покрытий количество остающегося

водорода в них резко уменьшается и уже при 300 °С остается 20—40 мл/100 г. На начальной стадии превращений (до 200 °С) основным источником выделяемого водорода, по-видимому, является атомарный водород, адсорбированный по границам зерен и в местах структурных несовершенств решетки твердого Co—В—Н-раствора.

Высокотемпературный нагрев кобальтовых систем также приводит к интенсивному протеканию взаимной диффузии металла основы и покрытия. Например, термическая обработка при 800 °С вызывает проникновение атомов железа из основы в Co—P-покрытие на глубину 15—20 мкм; одновременно с этим происходит диффузия атомов кобальта и фосфора в железо основы с образованием переходного слоя.

Наибольший интерес из всех свойств кобальтовых покрытий представляют их магнитные характеристики, которые можно широко варьировать путем изменения условий образования осадков, а также термической обработкой.

Коэрцитивная сила Co—P-пленок увеличивается с повышением концентрации гипофосфита и pH раствора, снижением его температуры, а также с уменьшением толщины осадка. Остаточная магнитная индукция возрастает при увеличении концентрации соли кобальта и уменьшении концентрации гипофосфита в растворе, а также при снижении толщины пленки. В табл. 9.24 даны сведения о магнитных характеристиках Co—P-пленок различного состава и толщины.

ТАБЛИЦА 9.24

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Co—P-ПЛЕНОК

Температура раствора, °С	Коэрцитивная сила, кА/м	Остаточная магнитная индукция, Тл	Прямоугольность петли гистерезиса	Содержание фосфора, %	Толщина пленки, нм
50	80—96	0,08	—	5,0—5,8	60—80
75	51,2—64,0	0,7—1,0	0,75—0,90	2,0—2,4	900—3000
80	9,2—27,5	1,16—1,46	0,65—0,79	2	460—540
92	0,08—0,88	1,10—1,47	0,93—1,0	1,0—1,5	120—650

Твердость Co—P- и Co—В-покрытий в исходном состоянии примерно одинаковая и в зависимости от условий процесса лежит в широком интервале значений: 2,7—7,5 ГПа. В отличие от Ni—P- и Ni—В-покрытий твердость кобальтовых сплавов возрастает с повышением в них содержания неметаллического компонента. Более высокая по сравнению с гальванически получаемым кобальтом (3,3—4,5 ГПа) твердость в основном связана с наличием напряжений, вызванных включением фосфора или бора в решетку кобальта. После термической обработки твердость фосфорсодержащих покрытий составляет 7,1—10,7, а борсодержащих 8,0—12,7 ГПа. Увеличение твердости обусловлено дисперсионным

твердением, а также собственной высокой твердостью (до 11,5 ГПа) выделяющихся фосфидов и боридов.

Износостойкость С—Р-покрытий близка к износостойкости Ni—Р-сплавов.

Коррозионнозащитное действие Со—В-осадков несколько ниже, чем осадков Ni—Р; однако первые обеспечивают лучшую защиту от краевой коррозии. Для повышения коррозионной стойкости эффективна двухслойная композиция, состоящая из слоя Ni—Р (толщиной 7,5 мкм) и слоя Со—В (толщиной 2,5 мкм), обеспечивающая защиту сталей в результате синэргического эффекта. При толщинах 15 мкм Со—Р-осадки менее пористые, чем электролитические покрытия.

На внешний вид и шероховатость покрытий большое влияние оказывают природа и концентрация лиганда, а также температура раствора. Шероховатость Со—Р-пленок, полученных из цитратных растворов, меньше, чем пленок, осажденных из тартратных растворов. При использовании растворов одного и того же состава внешний вид покрытий, получаемых при больших скоростях в условиях более высоких температур, как правило, хуже, чем в случае низких скоростей осаждения.

9.5. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Наибольшее распространение химически восстановленные металлы получили в качестве твердых, износостойких и антикоррозионных систем в машино- и приборостроении, нефтяной и газовой промышленности, а также в судостроении, самолетостроении, химической, текстильной и полиграфической промышленности. Покрытия наносят на дизельные втулки, коленчатые валы, инжекторы, поршни цилиндров, детали редукторов, на сопла паровых и газовых турбин, турбинные вентили, оси подшипников, валы для офсетной печати, вакуумные насосы, болты, на пресс-формы для стеклянных и пластмассовых изделий, емкости для хранения и транспортировки химически чистых продуктов и агрессивных реагентов.

В последние годы значительно возросло применение покрытий, полученных методом химического восстановления в качестве функциональных систем, в электронике, радиотехнике и др. Их используют при изготовлении волноводов, шаблонов (фотомасок) для засвечивания фоторезиста, производстве полупроводниковых приборов, печатных схем (соединительные контакты, металлизация сквозных отверстий), телевизионных цветных кинескопов, для получения пленок, обладающих специфическими магнитными свойствами для звуко- и видеозаписывающих устройств, при изготовлении быстро переключающихся дисков памяти компьютеров, при защите радиотехнической аппаратуры от электромагнитного высокочастотного излучения, выделяемого при работе теле-

визионных установок, радаров и других устройств, для декоративной и функциональной металлизации пластмасс.

Покрyтия $Ni-B$ с малым ($<1\%$) содержанием бора могут быть использованы для частичной или полной замены покрытий из золота и других драгоценных металлов. Расширяется использование химически восстановленных металлов при изготовлении интегральных схем, где они, помимо барьера, предотвращающего диффузию меди и никеля в золото, могут служить и для защиты от коррозии. Потребность в металлических слоях на керамических субстратах, характеризующихся хорошей адгезией и паяемостью, а также улучшенными электрическими свойствами и достаточной твердостью, удовлетворяется покрытиями из сплава никель—бор и тройными сплавами на его основе. Хорошие результаты достигнуты и при металлизации этим способом титаната бария и Al_2O_3 . Рекомендован способ финишной обработки часов и миникалькуляторов, состоящий из непосредственного (без активации) нанесения сплава $Ni-Sn-B$ на поверхность меди и последующего осаждения на нем слоя $Ni-P$ или $Ni-B$ толщиной 40—90 мкм. Защищенные таким образом детали затем покрывают золотом иммерсионным способом. Высокая устойчивость покрытий в отношении гексафторида урана позволяет применять их в ядерных энергетических установках.

По данным американского общества гальванотехников, применение химических никелевых покрытий в различных отраслях промышленности характеризуется следующим распределением, %: электроника 25, авиационная промышленность 9, нефтяное и газовое оборудование 9, машиностроение 10, насосы и вентили 10, металлизация пластмасс 9, автомобильная промышленность 5, санитарно-техническое оборудование 5; при этом в первых трех областях наблюдается наиболее быстрый рост применения химических покрытий.

Химические покрытия имеют преимущества перед электролитическими, в настоящее время более дешевыми, в случае изделий сложной конфигурации, позволяя полностью покрывать поверхность при меньшем расходе металла. При наличии в изделии узких зазоров и отверстий гальванический метод вообще не пригоден. Существенные преимущества имеют химические покрытия при финишной обработке изделий с тускими поверхностями или с элементами поверхности, требующими высокой твердости. Возможно, в будущем твердый хром окажется на 70 % замененным сплавом $Ni-B$, который менее склонен к эрозии, а получение его менее трудоемко.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 9.1. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 207.
- 9.2. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А. //Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1968. Т. 3. С. 5.

- 9.3. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования. М.: Наука, 1974. 219 с.
- 9.4. *Safranek W. H. Properties of Electrodeposited Metals and Alloys.* New-York: Elsevier Publishing Co, Inc. 1974. 132 p.
- 9.5. Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
- 9.6. Шалкаускас М., Ваишялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1977, 168 с.
- 9.7. Горбунова К. М., Иванов М. В. //Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 12. 122 с.
- 9.8. *Lowenheim F. A. Electroplating.* New-York: Mc Craw-Hill Book Co, 1978. 278 p.
- 9.9. Горбунова К. М. //ХВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. № 2. С. 175.
- 9.10. *Besenyei G. //Korszeru Technologiak.* 1980. V. 8, № 5. S. 53.
- 9.11. Иванов М. В. //Обмен опытом в радиопромышленности. 1984. Вып. 2. С. 66.

10

НАНЕСЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЛЕГКИЕ И ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

10.1. ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

10.1.1. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Наиболее распространенный из легких металлов — алюминий. Чистый алюминий применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин, конденсаторов и т. п., а также для изготовления фольги, ленты, консервных банок, посуды.

В химической и пищевой промышленности алюминий используют для изготовления аппаратов и сосудов, в которых перерабатываются и хранятся пищевые и органические продукты.

Литейные и деформированные сплавы на основе алюминия широко применяют в авиации, транспортном машиностроении, приборостроении, строительстве зданий и т. д.

Таким образом, возникает необходимость в защите от коррозии и придания товарного вида изделиям из алюминия и его сплавов, а также для придания им функциональных свойств.

Ниже указаны виды отделки алюминия и его сплавов:

- а) медь, никель, олово и его сплавы используют для улучшения паяемости;
- б) медь (толстые слои) — для изготовления сложных полых деталей;
- в) серебро и родий — для уменьшения переходного сопротивления электрических контактов;
- г) цинк и кадмий — для устранения заедания резьб;
- д) хром и никель — для повышения износостойкости;
- е) латунь — для улучшения сцепления резины при опрессовке;

ж) магнитные сплавы, золочение, родирование — для придания специальных свойств в электронном оборудовании.

Осаждение металлов на алюминий и его сплавы сопряжено с определенными сложностями: наличием на поверхности трудно удаляемой и легко восстанавливаемой оксидной пленки, резко отрицательным электродным потенциалом алюминия, наличием в алюминии значительного количества микропор и окклюдированного водорода, значительным отличием коэффициентов температурного расширения алюминия от этой характеристики большинства осаждаемых металлов, а также значительной величиной перенапряжения водорода на алюминии.

Подготовку алюминия и его сплавов к нанесению покрытий разделяют на обычную (см. гл. 4) и специальную. Обычная подготовка заключается в очистке поверхности от различных технологических загрязнений и продуктов коррозии, специальная — в устранении или уменьшении действия указанных выше отрицательных факторов. Известны различные способы подготовки алюминия и его сплавов к нанесению гальванических покрытий — химические, электрохимические, механические.

Механический способ заключается в пескоструйной обработке. К химическим и электрохимическим способам относятся: травление в кислотах и щелочах, обработка в растворах тяжелых металлов, электрохимическое и химическое осаждение промежуточных слоев металла, химическое и электрохимическое оксидирование в кислотах.

В табл. 10.1 указаны методы подготовки, применяемые в промышленности; после каждой операции применяется промывка в воде.

Контактное осаждение цинка на алюминий и его сплавы

Метод используется наиболее широко благодаря своей простоте, дешевизне и универсальности. Большинство покрытий, осаждаемых на алюминий и его сплавы, наносят на подслое контактно выделяемого цинка. Осаждение можно вести в кислых или щелочных растворах, однако на практике в основном применяют щелочные. Главную роль при контактном осаждении цинка играют состав и температура раствора. Лучшее сцепление гальванического покрытия с цинковым слоем достигается при тонких и плотных слоях цинка. Толщина цинкового покрытия в большинстве случаев зависит от концентрации едкого натра в растворе. Чем она выше, тем тоньше осадки: из разбавленных растворов получают осадки цинка с крупнокристаллической структурой. Осадки из концентрированных растворов более тонкие, плотные и имеют хорошее сцепление, однако обработка алюминия в цинкующем растворе имеет ряд недостатков. Этот процесс довольно трудоемок, а сцепление с покрытием недостаточно хорошее, поэтому метод можно использовать в основном для изделий, работающих в легких и средних условиях эксплуатации. Улучшить

ТАБЛИЦА 10.1
МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

№ п/п	Метод подготовки	Применяемые растворы и электролиты, г/л	Режимы обработки	Примечание
1	Осветление в азотной кислоте Контактное цинкование	50 %-ный раствор азотной кислоты Оксид цинка 60—70; едкий натр 250—420	Температура раствора 18—25 °С Продолжительность: а) для чистого алюминия и его сплавов с марганцем 10 с; б) для сплавов алюминия с медью 1—5 с	Рекомендуется для изделий из чистого алюминия и его сплавов с медью и марганцем (1,25 %)
2	Обработка в серной кислоте Осветление в азотной кислоте Контактное цинкование Снятие первого слоя цинка в растворе азотной кислоты (1:1)	15 %-ный раствор серной кислоты 50 %-ный раствор азотной кислоты Растворы — см. п. 1 или: Оксид цинка 60—70 Едкий натр 250—420 Сегетова соль 10—20 Хлорид железа 1—2 Нитрит натрия 1	Продолжительность обработки: а) для чистого алюминия 10 с; б) для сплавов с кремнием 5—10 с; в) для сплавов с медью 5 с. Оптимальная температура 18—25 °С	При температурах ниже 18 °С продолжительность обработки увеличивается. Раствор обладает преимуществом: в нем можно обрабатывать все сплавы, за исключением высококремнистых
3	Обработка в смеси концентрированных кислот Контактное цинкование	Азотная кислота 3 ч Главиковая кислота 1 ч См. пп. 1, 2	Продолжительность обработки 3—5 с Режим — см. пп. 1, 2	Для обработки высококремнистых сплавов, для травления литья под давлением

№	Метод подготовки	Применяемые растворы и электролиты, г/л	Режимы обработки	Примечание
4	Контактное цинкование Обработка в азотной кислоте	Состав — см. пп. 1 и 2 50 %-ный раствор азотной кислоты	Режим — см. пп. 1 и 2	Рекомендуется для всех сплавов алюминия, за исключением алюмокремневых
5	Контактное цинкование Травление алюминия и его сплавов перед цинкованием и кадмированием	Состав — см. пп. 1 и 2 Концентрированная соляная кислота 20—25 мл/л Концентрированная плавиковая кислота 10—15 мл/л	Режим — см. пп. 1 и 2 Температура 18—25 °С. Продолжительность для алюминия 20—30 с, для дюралюминия и силумина 30—60 с	Перед травлением обезжиривание. Тщательная промывка до и после травления, особенно перед покрытием в цианидных электролитах
6	а) травление б) осветление	10 %-ный раствор едкого натра Серная кислота (1,84) 240 мл/л; азотная кислота (1,4) 240 мл/л	Продолжительность 3—5 с. Температура 60—80 °С; продолжительность 3—5 с	При цинковании во фторборатном электролите
7	Электролитическое цинкование (предварительное) с последующим нанесением слоя меди из цианидного электролита (см. п. 11)	Хлорид цинка 0,5; цианид натрия 0,5; едкий натр 10,5	Температура 18—25 °С; плотность тока 4—5 А/дм ² ; продолжительность 20 с	Применяется для алюминия и его сплавов, кроме сплава, содержащего 30 и более % Mg
8	Контактное осаждение цинка с никелем	Фторборат цинка 40; фторборат никеля 200 pH = 4	Температура 18—25 °С; продолжительность 5—10 с	Осажденный слой содержит 60 % Zn и 40 % Ni. Способ даст возможность исключить предварительное меднение перед нанесением гальванических покрытий
9	Контактное осаждение кадмия	Кадмия сульфат 3,3—3,6 Плавиковая кислота 100—105 мл/л Клей гидролизированный 1,8—2	Температура 18—25 °С; продолжительность — от 5 до 60 с	Применяется перед кадмированием. См. Примечание п. 5

№ п/п	Метод подготовки	Применяемые растворы и электролиты, г/л	Режим обработки	Примечание
10	Предварительное кадмирование в разбавленном электролите	Кадмия оксид 6,5—7,5 Натрия цианид 55—60	Температура 18—25 °С; плотность тока 2,5 А/дм ² ; продолжительность осаждения 1 мин	После предварительного кадмирования изделия переносят в обычную ванну цианидного меднения
11	Промежуточное меднение по контактно осажденному цинку (по пп. 1, 2)	Меди цианида 23—30 Натрия цианид (свободный) 4 Натрия карбонат 20—30 Сегнетова соль 50—70 Натр едкий — до pH = 8—10	Температура 45—55 °С; плотность тока 2—4 А/дм ²	Слой меди должен быть не менее 1,5 мм. Возможно осаждение при 18—25 °С и плотности тока 0,1—0,3 А/дм ²
12	Травление	1. 10 %-ный раствор плавиковой кислоты, затем промывка и погружение в раствор 2. 2. Соляная кислота (1,19) 50 %, вода 50 %, сульфат марганца 9—10 Сульфат никеля 142 Сульфат магния 75 Хлорид аммония 15 Борная кислота 15	Температура 18—25 °С; продолжительность 5—10 с	Для всех алюминиевых сплавов
13	Осаждение тонкого слоя никеля (после травления — см. п. 15)	Сульфат никеля 142 Сульфат магния 75 Хлорид аммония 15 Борная кислота 15	Температура 18—25 °С; плотность тока 1,5 А/дм ² ; продолжительность 10 мин	После травления в двух растворах (п. 12), осаждения никеля в электролите (п. 13) и термической обработки при 100 °С и выше можно наносить другие покрытия после активации — см. п. 14
14	Активация поверхности никелевого покрытия перед нанесением других покрытий (после термической обработки)	В водном растворе соляной кислоты с последующей анодной обработкой в 20—25 %-ной серной кислоте	Продолжительность 2—5 с Анодная плотность тока 7—15 А/дм ²	Способ особенно эффективен перед нанесением хромового покрытия

№ п/п	Метод подготовки	Применяемые растворы и электролиты, г/л	Режимы обработки	Примечание
15	Травление алюминия и его сплавов перед непосредственным никелированием	I. Азотная кислота: плавиковая кислота 3:1 или II. Фосфорная кислота 150—200 Фторид натрия 35—45 Азотная кислота: плавиковая кислота 1:5	Продолжительность 10—15 с	Рекомендуется для сплавов алюминия с кремнием. Раствор II менее токсичен
16	Травление алюминия и его сплавов перед непосредственным хромированием	I. Электролит: серебра цианид 1,0—1,2; натрия цианид 90—95 II. Электролит: серебра цианид 5,3—5,5; натрия цианид 65,5—70	Температура 18—25 °С	После тщательной промывки предварительно нагретые детали погружают в обычную ванну для хромирования
17	Предварительное серебрение алюминия и его сплавов после цинкатной обработки		Температура 18—25 °С; плотность тока 1,5—2,5 А/дм ² ; продолжительность 10 с	Серебрение производят последовательно в двух электролитах, после этого промывают серебрение в обычном цианидном электролите до нужной толщины слоя
18	Обработка алюминия и его сплавов перед нанесением свинца: а) обработка в растворе щелочи; б) обработка в кислоте; в) обработка в растворе хлорида железа	Едкий натр 10 %-ный Азотная кислота концентрированная Железа хлорид 20—23 Соляная кислота 18—25 мл/л	Температура 95—98 °С; продолжительность 10—30 с Температура 18—25 °С; продолжительность 1—2 с Температура 40—50 °С; продолжительность 20—30 с	Применяется для всех алюминевых сплавов

сцепление при контактном осаждении цинка можно при двойной обработке, снимая первый слой в водном растворе азотной кислоты (1 : 1). Для увеличения плотности цинкатного слоя можно вводить в раствор модификаторы: сегнетову соль (10—20 г/л), хлорид железа (1—2 г/л), нитрит натрия (1 г/л) — см. п. 2 табл. 10.1. Рост пленки в этих растворах продолжается в первые 15 с, поэтому продолжительность обработки не имеет большого значения. Коррозионная стойкость покрытий на сплавах алюминия (кроме дюралюминия и сплавов, содержащих цинк и медь), осаждаемых по цинкатному слою из модифицированных растворов, выше, чем из обычных цинкатных.

Модифицированные растворы обеспечивают хорошее сцепление покрытия со сплавами, содержащими значительное количество магния, а также различными литейными сплавами. Составы растворов и режимы цинкатной обработки — см. табл. 10.1.

Электролитическое нанесение промежуточных покрытий по контактному осажденному цинку

После обработки в цинкатном растворе наиболее распространенным является промежуточное меднение в цианидном электролите, в котором рН не должно превышать 10, а концентрация цианида 4 г/л (табл. 10.1, п. 11). Детали загружают в ванну под током. В первые 2 мин электролиза плотность тока повышается в два раза. Толщина осаждаемого промежуточного слоя меди должна быть не менее 1,5 мкм и не более 2,5 мкм. При необходимости получения более толстых слоев меди проводят дополнительное осаждение в сульфатных или пиррофосфатных электролитах.

По осажденному медному слою после цианидной обработки можно наносить другие покрытия (табл. 10.2).

По цианидному слою можно также осаждать цинк и кадмий (табл. 10.2 пп. 1—4, 7) из цианидных и кислых электролитов. Перед кадмированием можно применять промежуточное осаждение кадмия (см. табл. 10.1, п. 9). При кадмировании в цианидных электролитах после контактного осаждения цинка или кадмия начальная плотность тока (первые 10—15 мин) не должна превышать 1—1,2 А/дм². Содержание едкой щелочи в цианидных электролитах должно быть минимальным.

Для улучшения качества покрытий рекомендуется производить кадмирование в двух электролитах (предварительное кадмирование в разбавленном электролите — см. табл. 10.1, п. 10) и окончательное кадмирование до осаждения слоя кадмия нужной толщины. По этой технологии можно наносить слой кадмия непосредственно на алюминий без подслоя. После двукратного контактного осаждения цинка с удалением первого слоя в азотной кислоте (см. табл. 10.1, п. 2) можно наносить слой хрома в две стадии (см. табл. 10.2, п. 12). Имеются также данные о нанесении хромовых покрытий на алюминиевые сплавы АК-4 и ВД-17 в ультразвуковом поле. Ультразвуковые колебания возбуждаются

НАНЕСЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

№ пп.	Вид покрытия	Электролит		Режим осаждения			Примечание
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °C	плотность тока, А/дм ²	время, мин	
1	Цинкование в кислом электролите	Цинка сульфат Натрия сульфат Алюминия сульфат Декстрин pH = 4,2	200—300 50—100 20—30 10—12	18—25	1—1,5	—	Предварительная обработка в цинкатном растворе (см. п. 1, табл. 10.1)
2	Цинкование во фторборатном электролите	Цинка фторборат Аммония фторборат Солодковый корень pH = 2,6÷3,0	150—180 25—30 0,5—1	18—25	1,0—1,5	До слоя толщиной от 5 до 20 мкм	Подготовка (см. п. 6, табл. 10.1). Выдержка в электролите без тока в течение 1 мин и анодная обработка в течение 8—10 с при $D_a = 1-15 \text{ А/дм}^2$
3	Цинкование в пассивном электролите	Оксид цинка Натрия цианид Натр едкий Натрия сульфид	10—20 30—40 70—85 2—5	18—20	4—8	—	Начальная плотность тока минимальная
4	Цинкование блестящее	Оксид цинка Натрия цианид Натр едкий Натрия сульфид или натрия гипосульфит	32—40 82—400 75—85 3—5	18—25	6—10 (Начальная плотность тока минимальная)	До нужной толщины слоя	Предварительная подготовка — см. пп. 1, 5 табл. 10.1. Последующее осветление — см. раздел «Цинкование»
5	Меднение	Меди цианид Натрия цианид (свободный) Натрия карбонат Натрия сульфит	18—25 7—10 13—15 25—35	18—25	0,3	—	Электролит малопронизителен, используется при несерийной работе. Предварительная подготовка — см. пп. 1, 2 табл. 10.1

№ пп.	Вид покрытия	Электролит		Режим осаждения			Примечание
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °C	плотность тока, А/дм ²	время, мин	
Бв	Меднение	Цианид меди Цианид калия Фторид калия Свободный цианид калия $pH = 9,6 \div 10,4$	40—44 72—78 28—32 7,4—7,6	50—60	Первоначальная 0,5—1, затем 2—4	2—3, затем до нужной толщины слоя	pH при колориметрическом измерении. Подготовка — см. пп. 1, 4 табл. 10.1
Бв	Меднение	Цианид меди Цианид натрия Натрия карбонат Сернистая соль Натр едкий Свободный цианид $pH = 9,6—10$	40—42 50—52 29—31 44—46 7—8 4	65—70	0,5—1, затем 2—4	Для толщин слоя не менее 1,5 мкм и не более 2,5 мкм	Загрузка деталей осуществляется под током, в первые 2 мин плотность тока повышается в 2 раза. По слою меди можно осаждать другие металлы. Подготовка — см. пп. 1, 4 табл. 10.1
6	Непосредственное меднение алюминия и его сплавов	Меди сульфат Натрия пирофосфат Калия нитрат $pH = 7 \div 8$	45—55 200—240 10—15	55—65	0,3—0,8	До нужной толщины	Рекомендуется последующая термическая обработка при 200—250 °C, 30 мин. Подготовка — см. п. 12 табл. 10.1
7	Кадмирование цинковое по контактному слою цинка	I. (Предварительно разбавленный электролит) Кадмия оксид Натрия цианид II. Кадмия оксид Натрия цианид	6,5—7,5 55—60 23—26 90—100	18—25 18—25	Начальная 1,2, затем 2,5 1,5—4,5	1 До заданной толщины слоя	Можно наносить кадмиевое покрытие непосредственно на алюминий без контактного цинкования или кадмирования после подготовки, указанной в п. 5 табл. 10.1

№ ш.	Вид покрытия	Электролит		Режим осаждения			Примечание
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °C	плотность тока, А/дм ²	время, мин	
8	Кадмирование в кислом электролите. После контактно-осажденного кадмия (см. п. 9, табл. 10.1)	Кадмия оксид Натрия цианид	23—26 90—100	18—25	1,5—4,5	До заданной толщины слоя	Возможна также предварительная подготовка — см. п. 1 табл. 10.1
9	Никелирование непосредственное по алюминию	Никеля сульфат Натрия сульфат Борная кислота Натрия фторид Калия персульфат Никеля сульфат Натрия хлорид Аммония персульфат Натрия ацетат	180—230 40—60 23—28 1,5—2,5 1—3 100 15 30 10	40—50 15—25	1—2 1—3	—	Рекомендуется обработка перед покрытием (см. п. 15 табл. 10.1)
10	То же					—	Для улучшения сцепления рекомендуется предварительная обработка, указанная в табл. 10.1, п. 15, и термическая обработка после никелирования при 220 °C, 0,5—1,5 ч
11	Непосредственное хромирование по алюминию	Хромовый ангидрид Серная кислота (1,84)	230—260 2,3—2,6	60±2	5 мин 35—45, 5 мин 45—65, остальное время	—	После хромирования, промывки детали оставляют в чистой воде на 1—1,5 ч. Предварительная обработка до хромирования указана в табл. 10.1, п. 16
12	Хромирование алюминия по цинкату	I. Хромовый ангидрид Серная кислота II. Хромовый ангидрид Серная кислота	230—260 2,3—2,6 230—260 2,3—2,6	50—55 55	65—80 45—60 32—35	—	Возможна также подготовка — см. п. 16 табл. 10.1

№ пп.	Вид покрытия	Электролит		Режим осаждения			Примечание
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °C	плотность тока, А/дм ²	время, мин	
13	Серебрение алюминия и его сплавов. После предварительной подготовки согласно пп. 1, 2, 11, 17 табл. 10.1	Серебра нитрат Калия иодид Аммиак (25 %-ный раствор) Натрия пирогенфосфат	25—30 600—630 70—75 45—50	18—25	0,3—0,5	—	Лучшие результаты получаются при нанесении серебра на никель с термической обработкой или на медь из пирогенфосфатных электролитов
14	Лужение по слою меди в сульфатных, фторборатных электролитах	I. Олова сульфат Серная кислота Натрия сульфат Фенол Клей столярный II. Олова борфторид Глизиновая кислота	40—55 35—50 30—50 3—8 2—3 180—200 45—60 25—30 3—5 40—60 15—30	18—25	1—2 4—5	—	Подготовка перед меднением см. пп. 1, 4 табл. 10.1
15	Сплав олово—свинец	Свинец металлический Олово металлическое Плавиковая кислота Клей столярный Свинец фенолсульфоновый Пара-фенолсульфоновая кислота (свободная) Клей столярный	100—180 170—180 20—25 0,4—0,5	18—45	4—5	—	Возможно применение феносулфоновых электролитов
16	Для свинцевания алюминия и его сплавов в фенолсульфоновом электролите	Пара-фенолсульфоновая кислота (свободная) Клей столярный	20—25 0,4—0,5	18—25	0,8—1	—	Отношение анодной плотности тока к катодной 1:1. Для улучшения сцепления свинца с покрываемой поверхностью освинцованные изделия рекомендуются подвергать термической обработке при 150°C в течение 1—2 ч

после загрузки изделий в ванну и продолжаются 1—2 мин, в результате чего разрушается оксидная пленка. Ультразвуковое воздействие прекращается через несколько минут после начала электролиза. При таком режиме обеспечивается хорошее сцепление хрома с покрываемой поверхностью.

Вместо контактного цинкования можно использовать нанесение на алюминий слоя цинка гальваническим способом (см. п. 7, табл. 10.1). Преимущество заключается в получении более однородного слоя; кроме того, при кратковременной термической обработке значительно улучшается сцепление покрытия с алюминием. Этот способ пригоден для алюминия и его сплавов, за исключением сплава, содержащего 30 % Mg и более.

После нанесения слоя цинка гальваническим способом изделия покрывают тонким слоем латуни и никелируют в сульфатном электролите до необходимой толщины слоя, после чего подвергают кратковременной термической обработке при 220—232 °C. Такую обработку хорошо осуществлять и после последующего нанесения хрома. Имеются также рекомендации относительно получения промежуточного слоя никеля с высоким сцеплением с покрываемым металлом (см. табл. 10.1, п. 13). При этом литые изделия (литье в песчаные формы и под давлением) покрывают небольшим слоем никеля после предварительного травления в смеси кислот (см. табл. 10.1, п. 12); на осажденный слой никеля после термической обработки при 100 °C, в результате которой часть никеля диффундирует в алюминий, можно наносить другие покрытия.

Олово и его сплавы со свинцом в основном наносят на изделия из алюминия, подвергаемые пайке. Чаще всего предварительно на алюминий осаждают слой меди по схеме, приведенной в табл. 10.1, п. 11. В отдельных случаях наносят на медь тонкий слой никеля, чтобы предотвратить быструю диффузию олова в медный слой, происходящую при нагреве паяемой поверхности.

Для лужения по слою меди можно использовать сульфатные или фторборатные электролиты, а для нанесения сплава олово—свинец—фторборатные или фенолсульфоновые электролиты. Состав электролита и режим — см. табл. 10.2, пп. 14, 15; катодный выход по току при свинцевании 100 %. Электролиз начинают при плотности тока 0,5 А/дм², которую доводят до 1 А/дм² после того, как вся поверхность покрывается свинцом. Свинцовое покрытие толщиной 40—50 мкм, осажденное непосредственно на алюминий, практически не имеет пор. Режим подготовки под покрытие свинцом указан в табл. 10.1, п. 18. Серебро можно осаждать непосредственно на алюминий и на промежуточные слои меди и никеля.

При непосредственном нанесении серебра на алюминий проводят предварительное серебрение в двух электролитах (табл. 10.1, п. 17). После предварительного покрытия наносят слой серебра нужной толщины в обычных электролитах серебра

ния. Покрытия серебра более высокого качества можно получить при осаждении его на медный подслоя. При этом можно пользоваться тремя схемами технологического процесса.

Схема А

1. Контактное цинкование.
2. Осветление в азотной кислоте.
3. Контактное цинкование.
4. Меднение в цианидном электролите.
5. Серебрение.

Схема Б

1. Оксидирование в фосфорной кислоте.
2. Меднение в пирофосфатном электролите или никелирование в стандартном электролите.
3. Меднение в сульфатном электролите.
4. Серебрение.

Схема В

1. Контактное цинкование.
2. Никелирование.
3. Термическая обработка.
4. Активация поверхности.
5. Меднение в сульфатном электролите.
6. Серебрение.

При нанесении серебра на никель серебрение нужно вести в двух растворах. Первый раствор должен иметь небольшую концентрацию серебра и большую концентрацию цианида. Непосредственное никелирование можно проводить в обычных электролитах, содержащих персульфат калия 2—4 г/л ($\text{pH} = 4,5$; плотность тока 1—2 А/дм²; температура 45—55 °С), или в электролитах, данных в табл. 10.2, п. 9, 10. Режимы подготовки перед непосредственным никелированием приведены в табл. 10.1, п. 15. Для непосредственного меднения алюминия можно применять электролит состава, указанного в табл. 10.2, п. 6. Во всех случаях предварительного меднения и никелирования или хромирования рекомендуется последующая термическая обработка при 200—250 °С, 30 мин. На подслоя никеля или меди можно осаждать сплав олово—висмут, серебро и другие покрытия из различных электролитов.

При выборе технологической схемы нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы необходимо учитывать назначение изделий и условия их эксплуатации.

Нанесение гальванических покрытий с последующей термической обработкой

Технологический процесс никелирования, включающий последующую кратковременную термическую обработку, широко распространен. Этим способом на алюминий и его сплавы осаждают

тонкий слой цинка из цианидных электролитов (п. 3, табл. 10.2), затем наносят тонкий слой латуни и проводят никелирование. После никелирования изделия подвергают термической обработке при 220 °С. В настоящее время разработан способ никелирования с последующей термической обработкой, обеспечивающей сцепление со сплавами алюминия марки Д16 и др. Никелированные изделия подвергают термической обработке при более высокой температуре (235—250 °С).

Термическую обработку осуществляют в обычной печи, в вакууме или погружением изделий в горячее машинное масло с высокой температурой вспышки. Лучший способ — обработка в вакууме, так как при этом поверхность не окисляется. Указанная технологическая схема дает высокую степень сцепления покрытия с поверхностью. Схему можно использовать для изделий, работающих в жестких условиях эксплуатации, а также для последующей пайки. Термическая обработка является также проверкой сцепления покрытия с изделием. Если она проводится не в вакууме, то поверхность покрытия окисляется. Перед последующим нанесением покрытия оксидную пленку необходимо удалять полировкой, активированием в различных кислотах и другими способами. Лучший способ удаления оксидных пленок и активации никелевой поверхности перед нанесением других покрытий, особенно хрома, — активирование в соляной кислоте и непродолжительная (2—5 с) обработка в 20—25 %-ном растворе серной кислоты (табл. 10.1, п. 14).

Указанными способами можно наносить покрытия на все сплавы алюминия, за исключением тех, которые содержат более 3 % Mg, так как на них трудно получить качественные садки.

Оксидирование алюминия в фосфорной кислоте с последующим нанесением гальванических покрытий

Оксидные пленки, полученные в фосфорной кислоте, отличаются повышенной равномерной пористостью; величина пор несколько больше, чем в других оксидных пленках; пленки тонкие и прочно сцеплены с алюминием, что дает возможность непосредственно наносить гальванические покрытия, которые проникают внутрь пор, при этом обеспечивается хорошее сцепление с покрываемой поверхностью.

Оксидирование в фосфорной кислоте дает положительные результаты в широком диапазоне концентраций, однако для отдельных алюминиевых сплавов рекомендуется строго определенная концентрация. С повышением напряжения размеры пор увеличиваются; во многих случаях достаточно формирующим напряжением является 12 В. С повышением температуры пористость увеличивается, так как усиливается химическое растворение пленки. Составы электролитов и режимы их работы для нанесения покрытий на алюминий и его сплавы приведены в табл. 10.3.

ПОДГОТОВКА К НАНЕСЕНИЮ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЙ, АНОДИРОВАННЫЙ
В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

№ п/п	Методы обработки	Состав электролита г/л	Режим работы
1	Электрополирование	Тригидрофосфат 250—380, натрия карбонат 300, сорбит 50	Температура 60—80 °С; плотность тока 20—50 А/дм ² ; напряжение 12—18 В; продолжительность 3—5 мин
2	Химическое полирование	Кислота ортофосфорная 1300—1400, кислота серная 200—250, кислота азотная 110—150, карбоксиметилцеллюлоза 0,8	Температура 100—110 °С; продолжительность 2,5—4,0 мин. Полирование производят перед оксидированием
3	Оксидирование алюминия	Фосфорная кислота, 55 %-ный раствор	Температура 18—35 °С; плотность тока 1,2—3 А/дм ² ; напряжение 12—18 В
4	Оксидирование алюминиевых сплавов	Фосфорная кислота, 10—25 %-ный раствор	Температура 18—35 °С; плотность тока 3 А/дм ² ; продолжительность 10—15 мин
5	Анодное оксидирование алюминия и деформированных сплавов перед нанесением гальванических покрытий	15 % (объемная доля) раствора фосфорной кислоты (85 %-ной), 15 % раствора серной кислоты (96 %-ной)	Температура 37 °С; плотность тока 3,2 А/дм ² ; напряжение 12—18 В; продолжительность 5 мин
6	Оксидирование * сплава алюминия с медью и кремнием перед гальваническим покрытием Оксидирование ** алюминиевых сплавов высокой прочности	10—15 %-ный раствор фосфорной кислоты 15 % (объемная доля) фосфорной кислоты; 85 % серной кислоты	Температура 30—35 °С; напряжение 12—18 В; плотность тока 2 А/дм ² ; продолжительность 1 мин То же, но продолжительность 2—3 мин

* Оксидная пленка должна быть быстро покрыта, так как ее растворимость в электролитах велика. Нанесение покрытий на эту пленку в щелочных и нейтральных электролитах не рекомендуется. ** На оксидированную поверхность лучше всего осаждается никель или медь из нитрофосфатных электролитов как промежуточные слои, после этого можно осаждать другие металлы.

Стойкость оксидной пленки в щелочных и цианидных электролитах низка, поэтому данная подготовка не рекомендуется при использовании этих электролитов. Покрытия на оксидную пленку следует наносить при повышенной плотности тока, а загрузку изделий в ванну вести под током. Покрытие на оксидной пленке вначале получается темным, но при дальнейшем росте приобретает естественный цвет металла. Лучшее всего на оксидированной поверхности осаждается никель из обычных кислых электролитов и медь из пиррофосфатных электролитов. Никелевое покрытие осаждается при повышенной начальной плотности тока и снижении ее через 5—6 мин до нормальной величины. Значение рН должно быть в пределах 5,6—5,8.

При осаждении меди на анодную пленку из пиррофосфатного электролита $\text{pH} = 7 \div 8,5$. Можно также осаждать на анодную пленку, полученную оксидированием в фосфорной кислоте, никель и хром, не проводя промежуточного осаждения меди, что обеспечивает хорошую защиту алюминия от коррозии. При этом лучшие результаты получены при оксидировании в электролите из смеси фосфорной и серной кислот (табл. 10.3, п. 3, 4). Высококачественные покрытия получают также при предварительном электрополировании или химическом полировании (см. табл. 10.3, п. 1, 2).

Имеются рекомендации по удалению шлама после химического полирования погружением изделий в концентрированную азотную кислоту. Плотность тока и продолжительность электрополирования зависит от конфигурации деталей, их размеров и шероховатости. Алюминиевые сплавы обрабатывают с перерывами на 30 с через каждые 5 с обработки на аноде. Катоды — сталь 12Х18Н9Т, алюминий.

10.1.2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Магний и его сплавы обладают низкой коррозионной стойкостью, поэтому защита их от коррозии имеет большое значение. Магний и его сплавы отличаются малой плотностью и большой механической прочностью, благодаря чему широко применяются в машиностроении, приборостроении, авиации, космонавтике, на транспорте и т. д. Гальванические покрытия на магний и его сплавы наносят не только для защиты от коррозии, но и для повышения износостойкости, облегчения пайки, уменьшения переходных сопротивлений, в декоративных целях и т. п.

Затруднения, возникающие при нанесении гальванических покрытий на магний, те же, что и в случае алюминия: на поверхности магния и его сплавов легко образуется оксидная пленка.

Наиболее распространен способ нанесения гальванических покрытий на предварительно осажденный контактным способом слой цинка. Растворы для контактного осаждения цинка, применяющиеся для алюминия и его сплавов, для магния непригодны. Методы подготовки магния и его сплавов к нанесению гальванических покрытий приведены в табл. 10.4. Медь на кон-

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ПЕРЕД ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ

№ п/п	Металл	Метод подготовки	Растворы в электролитах, г/л	Режимы работы	Примечание
1	Магний и его сплавы	Обезжиривание в органических растворителях	—	—	Применяется после механической обработки
2	Магний и его сплавы	Электрохимическое обезжиривание на катоде	Едкий натр 16—18, натрия гидрокарбонат 25—28	Температура 18—25 °С; плотность тока 2—4 А/дм ² ; продолжительность обработки 5—10 мин	
3	Литейные сплавы магния	Травление	I. Хромовый ангидрид 275—285, азотная кислота (1.4) 20—30 мл/л, плавиковая кислота (1.5) 8—10 мл/л II. 85 %-ная неразбавленная фосфорная кислота	Температура 18—25 °С; продолжительность травления от 15 с до 3 мин	Для травления может быть использован один из двух указанных растворов
4	Деформированные магниевые сплавы	»	Хромовый ангидрид 175—185, натрия нитрат 28—32, фторид кальция 23—27	Температура 18—25 °С; продолжительность травления от 30 с до 2 мин	

Металл	Метод подготовки	Растворы и электролиты, г/л	Режимы работы	Примечание
5 Точные изделия из магния и его сплавов	Травление	Хромовый ангидрид 160—180	Температура 18—25 °С; продолжительность травления от 2 до 10 мин	Травлением удаляется оксидная пленка. Однако в процессе обработки и промывки вновь образуются тончайшие оксидные пленки
6 Магний и его сплавы	Активирование	85 %-ная ортофосфорная кислота 240—260 мл/л, фториды кальция или аммония 90—110 г/л	Температура 18—25 °С; продолжительность обработки 2 мин	Для снятия тончайшей оксидной пленки, которая образуется в процессе обработки и промывки перед нанесением покрытия
7 Магний и его сплавы	Контактное осаждение цинка	Цинка сульфат 40—50, пирофосфат натрия 200—220, натрия карбонат 4—6, калия фторид 6—8 рН = 10,2—10,4	Температура раствора от 40 до 90 °С (оптимальная температура — 70 °С); продолжительность обработки не более 5—7 мин; для нелегированного магния 3—5 мин	Толщина осаждаемого цинка зависит от температуры и продолжительности обработки. В таблице дан оптимальный режим. На слой контактно осажденного цинка можно наносить медь из цианидных электролитов

тактно нанесенный цинк осаждают из следующего электролита:

Состав, г/л:	
меди цианид	40—42
натрия цианид	50—52
натрия цианид (свободный)	5—6
натрия карбонат	29—31
сегнетова соль	44—46
едкий натр	7—8
pH	9,6—10,4
Режим осаждения:	
температура, °C	65—70
плотность тока, А/дм ²	3,5—4 *; 1—2

* В первые 30—60 с.

В указанном электролите следует осаждать слой меди не более 5—6 мкм, а затем наращивать его до необходимой толщины в сульфатном электролите. На слой меди можно осаждать другие металлические покрытия из обычных электролитов, однако лучше всего вести последующее меднение в пирофосфатных медных электролитах с добавлением 30 г/л фторида калия. Цинковые, кадмиевые, латунные покрытия можно наносить на предварительно полученный слой меди. При серебрении необходимо дополнительно осаждать второй слой меди в пирофосфатном или сульфатном электролите до соответствующей толщины (10—20 мкм) и затем осаждать серебро. По второму слою меди можно осаждать слой никеля с последующим хромированием для получения защитно-декоративного трехслойного покрытия. Износостойкие хромовые покрытия можно наносить по медному подслою.

10.1.3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Титан и его сплавы отличаются высокой прочностью, малой плотностью и высокой коррозионной стойкостью в промышленной атмосфере, морской воде и окислительных средах. Однако этот конструкционный материал имеет ряд недостатков. Это — высокий коэффициент трения, низкая тепло- и электропроводность, плохая паяемость, сильное взаимодействие при высокой температуре с кислородом, азотом, углеродом, галоидами и серой. При высоких температурах водород образует с титаном гидриды. Нанесение на титан гальванических покрытий позволяет улучшить его свойства. Для повышения износостойкости и термостойкости титан покрывают хромом, для увеличения электропроводности и обеспечения возможности пайки — серебром, медью, оловом и некоторыми сплавами.

Нанесение гальванических покрытий на титан и его сплавы сопряжено со значительными трудностями, так как на его поверхности всегда имеется трудно удаляемая оксидная пленка, которая быстро и легко восстанавливается на воздухе и в различных рас-

творях. Кроме этого, в титан легко диффундирует водород; скапливаясь на границе между титаном и покрытием, он может вызывать отслаивание последнего. Диффундируя в титан, водород может также значительно ухудшить его механические свойства.

В табл. 10.5 приведены способы предварительной подготовки титана и его сплавов к нанесению гальванических покрытий, цель которых — удаление естественной пленки оксидов.

Образующаяся пленка после обработки (табл. 10.5, п. 4) неоднородна: нижний слой состоит из гидридов титана, а верхний — из его фторидов. На полученную пленку можно наносить медные покрытия из сульфатного или аммиачносульфатного электролита. Загрузку производят под током. На пленку титана черного цвета после обработки (табл. 10.5, п. 3, 4) хорошо осаждается медь из обычных цианидных электролитов; оптимальное содержание свободного цианида должно быть 6,7—8,3 г/л. Существуют также методы нанесения на титан промежуточных гальванических покрытий цинка, никеля, меди и др. (см. табл. 10.5, п. 7.8). На слой цинка, полученного контактным способом (табл. 10.5, п. 7), можно осаждать никель в обычных электролитах (до 10—12 мкм), после чего покрытие подвергают термической обработке при 250—300 °С; на слой никеля можно осаждать другие металлы. При нанесении никелевого покрытия из электролитов блестящего никелирования необходима предварительная подготовка (табл. 10.5, п. 9). Полированные детали после термической обработки подвергают механическому полированию и активированию поверхности перед нанесением последующего покрытия.

Медные покрытия можно наносить по слою контактно-осажденного цинка в обычных цианидных электролитах. Концентрация свободного цианида должна составлять 7—8 г/л, катодная плотность тока 0,3 А/дм². Толщина покрытия не должна превышать 2 мкм. Для получения более толстых слоев меднение после цианидного электролита, тщательной промывки и активирования продолжают в сульфатном электролите с добавлением 8—10 г/л этилового спирта. После меднения рекомендуется термическая обработка при 200—300 °С, 30 мин. Сцепление медного покрытия с титаном несколько улучшается при осаждении меди реверсивным током ($\tau_k = 10$ с, $\tau_a = 1$ с; $\tau_k/\tau_a = 10$; плотность тока 3 А/дм²). Медь можно также наносить по слою предварительно осажденного никеля. Серебрение титана можно производить по предварительно осажденному слою меди. Рекомендуется последующая термическая обработка при 200—300 °С, 30 мин (термическая обработка во всех случаях улучшает сцепление гальванических покрытий с титаном). Хорошая пайка титановых изделий достигается при толщине медных покрытий 10—12 мкм.

Хромовые покрытия можно наносить на промежуточные слои меди и никеля, а также непосредственно на слой контактно осажденного цинка. Для этого применяют электролит, содержащий 230—250 г/л хромового ангидрида и 2,3—2,5 г/л серной кислоты.

ПОДГОТОВКА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ ПОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

№ п/п	Металл	Метод подготовки	Растворы и электролиты, г/л	Режим работы	Примечание
1	Титан	Травление	Соляная кислота концентрированная (1,19)	Продолжительность обработки 1 ч при 50 °С или 5—8 ч при 18 °С	После обработки возможно осаждение хрома
2	Титан	Анодное оксидирование	Серная кислота (1,84) 20 %-ная	Температура 18—20 °С; напряжение 12 В; продолжительность 30 мин	После анодного оксидирования можно осадить цинк. При предварительном анодировании обеспечивается более высокое сцепление покрытия
3	(α + β)-сплавы (BT3-1, BT22, BT9)	Травление	75 % (объемная доля) соляной кислоты (1,19), 25 % серной кислоты (1,84)	Температура 18 °С; продолжительность 1,5 ч	После обработки образуется пленка, состоящая из гидроксида титана, на которую можно осадить металлические покрытия
4	Титановые сплавы (α + β) с δ -структурой Титановые сплавы, легированные Al, Mo, V, Mn	»	50 % (объемная доля) серной кислоты (1,84), 50 % соляной кислоты (1,19)	То же	После обработки образуется гидридная пленка; на нее также можно осадить гальваннские покрытия
5	Сплав титана (BT1)	Обработка в растворе	Ацетат аммония 100—120 г/л, фторид аммония 80—90 г/л, pH = 6,8	Температура 18—25 °С; продолжительность обработки 10—20 мин	На полученную пленку рекомендуется нанесение медных покрытий из сульфатного или аммиачно-сульфатного электролита. Загрузка под током
6	Титан	Обработка в растворе	Цинка фторид 100—105, плавиковая кислота 200—210, этиленгликоль 780—820	Температура 18—25 °С; продолжительность обработки 1,5—4,5 мин	Гидридная пленка на титане должна быть черного цвета. Пленка может служить подслоем для осаждения других металлов

Материал	Метод подготовки	Растворы и электролиты, г/л	Режим работы	Примечание
7	Сложнолегированные (α - β)-титановые сплавы (ВТ3-1, ВТ9, ВТ2)	Обезжиривание Травление Контактное цинкование	Температура 18—25 °С Температура раствора 18—25 °С; продолжительность обработки 90 с (до полного покрытия титана пленкой цинка)	Перед обработкой, указанной в пп. 6, 7, титан подвергают тщательному обезжириванию и травлению в смеси азотной и плавиковой кислот (3 : 1) Рекомендуется повторное цинкование со снятием первого слоя цинка в азотной кислоте (1 : 1)
8	Сплав титана (ВТ9, ВТ3)	Пескоструйная обработка Травление Контактное осаждение никеля	Температура 18—25 °С; продолжительность обработки 5 мин	На полученный подслоя никеля можно осаждать никель химическим и гальванническим путем и другие покрытия (кроме хромовых)
9	Полупроводниковый титан (ВТ1Д, ВТ6Д)	Венская известь Азотная кислота (1,4) 8—10, соляная кислота (1,19) 180—200 Цинк (металлический) 95—105, плавиковая кислота 40 %-ная 190—210, этилентгиколь 800—900 рН = 1,2—1,5	Температура 18—25 °С; продолжительность 40—60 с Время 2 мин, температура 18—25 °С	После обработки детали никелируют в электролитах блестящего никелирования при $D_n = 1,5 \pm 2$ А/дм ² , 2—3 мин, ватем 0,5—1 А/дм ² до толщины 10—12 мкм

Режим осаждения: температура 18—20 °С, плотность тока 10 А/дм², продолжительность 1—2 мин. Дальнейшее хромирование ведут в этом же электролите при температуре 50—55 °С и плотности тока 30—55 А/дм². При хромировании титана и его сплавов (BT1 и BT22) рекомендуется также наложение ультразвука. При этом обеспечивается повышенное сцепление покрытия с покрываемой поверхностью.

10.2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

10.2.1. НАНЕСЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

Молибден и вольфрам обладают высокой коррозионной стойкостью при низких и при умеренно высоких температурах. Выше 600 °С эти металлы окисляются, а на молибдене образуются летучие оксиды, что не позволяет использовать его без защиты для изделий, работающих при высоких температурах.

Нанесение гальванических покрытий на молибден и вольфрам из-за их склонности к пассивации затруднено, требуется предварительная подготовка поверхности для обеспечения хорошего сцепления.

Различные виды обработки вольфрама и молибдена перед нанесением на них гальванических покрытий приведены в табл. 10.6. После подготовки слой никеля можно наносить в стандартных электролитах. Золото наносят непосредственно на молибден после тщательной его подготовки или на слой никеля (из обычных электролитов). Платину осаждают на молибден из обычного аммиачнофосфатного электролита. После предварительной подготовки вольфрама (см. табл. 10.6, п. 11—16) наносят тонкий слой никеля или хрома, после чего можно осаждать другие металлы. Лучше всего наносить на вольфрам и молибден тонкий слой хрома, так как при хромировании выделяется большое количество водорода, который активируя покрываемую поверхность, улучшает сцепление. Кроме того, кристаллическая решетка хрома и покрываемого металла одинаковы, а линейное расширение хрома близко к линейному расширению молибдена. Схемы осаждения промежуточных слоев хрома и никеля на молибден и вольфрам приведены в табл. 10.6, п. 12—16.

10.2.2. ОСАЖДЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ХРОМИСТЫЕ И ХРОМОНИКЕЛЕВЫЕ СТАЛИ

При гальваническом покрытии хромистых и хромоникелевых сталей возникают такие же затруднения, какие наблюдаются при осаждении их на слой хрома. Технологические схемы нанесения

ТАБЛИЦА 10.8
РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ИХ СПЛАВОВ ПЕРЕД ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ

№ п/п	Металл	Способ обработки	Раствор и электролиты, г/л	Режимы работы	Примечание
1	Mo, W	Химическая подготовка	Азотная кислота (1,42), соляная кислота (1,19), серная кислота (1,84) в соотношении 1:2:1 Калия гексафторо- (III) феррат 100, кали едкое 100	Температура 18—25 °С, продолжительность 5—10 мин	—
2	Mo	Кратковременная обработка		Температура 18—25 °С, продолжительность 5—10 с	—
3	Mo	Обработка переменным током промышленной частоты	I. 70 %-ная серная кислота или II. 15—30 %-ный едкий натр	I. Плотность тока 30 А/дм ² (анодная обработка) II. Плотность тока 40 А/дм ² , продолжительность 3—5 мин	После выполнения одной из операций пп. 1—6 возможно нанесение гальванических покрытий, преимущественно инкрементного
4	Mo	Удаление оксидной пленки	I. Пероксид водорода (30 %-ный) 250 мл/л, едкий натр 10, вода 750 мл II. Аминак 25 %-ный, пероксид водорода 30 %-ный (в равных количествах)	Температура 18—25 °С	—
5	Mo, W	Травление для удаления оксидной пленки	Серная кислота (1,84) 16—18 % (массовая доля), плавиковая кислота 5—6 %, вода 78—79 %	Температура 18—25 °С; продолжительность обработки 5—10 мин	—
6	Mo	Травление	I. Гексафторо- (III) феррат калия 300 г/л, едкое кали 100 г/л II. Азотная кислота	То же	Можно снимать оксидную пленку на молибдене в одном из двух указанных растворов
7	Mo	Специальная подготовка проволоки	Анодное травление в фосфорной или серной кислоте Обжиг для восстановления механических свойств	Температура 18—25 °С; плотность тока 150 А/дм ²	После указанной подготовки и отжига в среде водорода при 1100—1400 °С можно наносить слой инкремента

№ п/п	Металл	Способ обработки	Растворы и электролиты, г/л	Режимы работы	Примечание
8	Mo	Анодное травление	Едкий натр, 15 %-ный раствор	Температура 25—40 °С, плотность тока до 150 А/дм ²	Травление можно проводить в одном из указанных ниже растворов, после чего возможно нанесение гальванических покрытий. Термообработка см. п. 7
9	Mo	Химическое травление	I. Гексафторо-(III)феррат калия 100—200, едкий натр 40—60 II. Плавиковая кислота 70 % (массовая доля), азотная кислота 5 %	Температура 40—60 °С	
10	Mo	»	Едкое кали 5 %, гексафторо-(III)феррат калия 25 %, вода 70 %	Температура 18—25 °С	—
11	W	Обработка переменным током промышленной частоты	Едкий натр 5—15 %-ный	Температура 25—45 °С, продолжительность 5—15 с	—
12	W, Mo	Удаление оксидов. Анодное травление	Плавиковая кислота, 10 %-ный раствор	Анодная плотность тока $D_a = 5$ А/дм ² , продолжительность 5 мин	Рекомендуется последующая термическая обработка в вакууме при 700—900 °С, продолжительность 15—20 с
13	Mo, W	Нанесение промежуточного слоя хрома: 1. Обезжиривание электрохимическое 2. Активирование 3. Хромирование 4. Травление 5. Никелирование	Натр едкий, 10—20 %-ный раствор Соляная кислота (1,19) Хромовый ангидрид 200—250, серная кислота (1,84) 2,5 Соляная кислота (1,19) Сульфат никеля 300, хлорид никеля 50, борная кислота 30; pH = 5	Температура 50—60 °С, плотность тока 5—8 А/дм ² , продолжительность 0,5—1 мин Температура 55—60 °С; $D_k = 35—45$ А/дм ² ; толщина слоя 2—5 мкм. Время до потемнения поверхности Температура 50—60 °С; плотность тока 3—5 А/дм ²	—

Покрытие никеля по хрому можно также производить по пп. 14, 15

14	Мо, W	Нанесение покрытий на слой хрома: 1. Активирование кромовой поверхности 2. Никелирование	Соляная кислота (1,19) 1:1 Сульфат никеля 240, соляная кислота до pH ≤ 1 Серная кислота (1,84), азотная кислота (1,42) 1:1 Стандартный электролит	Время начала газоделения (без промывки) Температура 18—25 °C; плотность тока 2,5 А/дм²; толщина слоя 3—5 мкм Продолжительность 1—3 с	—
15	W	1. Очистка от оксидов 2. Катодное обезжиривание 3. Катодная обработка 4. Термическая обработка 5. Никелирование	См. п. 12 См. п. 13 2 %-ный раствор соляной кислоты (1,19) В вакууме См. п. 14	— — Продолжительность 1—5 с Температура 700—900 °C; продолжительность 5—15 с	В указанном электролите сщеление никеля с хромом выше, чем в электролите п. 13
16	Мо, W	1. Обезжиривание 2. Активирование 3. Никелирование в ультразвуковом поле	Едкий натр 10—20 %-ный Для молибдена: серная кислота (1,84), соляная кислота (1,19) 3:1; для вольфрама: соляная кислота, водный раствор (1:1) Сульфат никеля 240, хлорид никеля 50, серная кислота (1,84) 30, соляная кислота (1,19) 10	Температура 45—50 °C; плотность тока 8—10 А/дм²; частота ультразвука 21,5 кГц	При указанном режиме скорость процесса повышается в 4—5 раз

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОДГОТОВКИ И НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ХРОМИСТЫЕ И ХРОМОНИКЕЛЕВЫЕ СТАЛИ

№ п/п	Металл	Способ обработки	Применяемые растворы и электролиты, г/л	Режим работы	Примечание
1	Сталь типа 18-8	Травление	Концентрированная соляная кислота (1,19)	Температура кипения, кратковременно	По слою никеля можно наносить медь из стандартных сульфатных электролитов
		Никелирование	Сульфат никеля 250, соляная кислота (1,19) 180	Температура 18—25 °С; плотность тока 5—10 А/дм ² ; продолжительность 5—10 мин	
2	Сталь типа 18-8	Активирование химическое	Азотная кислота (1,42) 100, гидрофторид калия 30	Температура 18—25 °С; продолжительность 1—2 мин	Рекомендуется одна из указанных двух обработок
		Обработка на катоде	Хлорид никеля 80, соляная кислота (1,19) 40	Температура 18—25 °С; плотность тока 5—10 А/дм ² ; продолжительность 2—3 мин	
		Активирование анодное	Серная кислота (1,84) 10—15 %-ная	Температура 18—25 °С; плотность тока $D_a = 10—15$ А/дм ² ; продолжительность 1—2 мин	
3	Жаропрочная легированная сталь 8Х4ВФ2-П	Щелочное обезжиривание	Едкий натр 10—20 %-ный	Температура 18—25 °С; время 20—30 с	После обработки в одном из двух растворов можно нанести гальванические покрытия
		Активирование	1. Соляная кислота (1,19) и плавниковая кислота 2 : 1 (по объему) или	Температура 18—25 °С; время 20—30 с	

4	Высоколегированные по хрому стали типа 95X18, 11X18M	Электрохимическое обезжиривание Активирование Никелирование	II. Азотная кислота (1,42) 2 объема, серная кислота (1,84) 1 объем, сульфат железа (II) 5 г/л Обычный раствор Водный раствор соляной кислоты (1 : 1) I. Сульфат никеля 200 Хлорид никеля 180 Борная кислота 30 II. Хлорид никеля 220 Соляная кислота (1,19) 150 мл/л Едкий натр 10—20 %-ный Серная кислота (1—84) 500—800 Калия бихромат 15—20 Водный раствор соляной кислоты (1 : 1) Электролит II п. 4 Едкий натр 10—20 %	Температура 18—25 °С; время 20—30 с Температура 50—60 °С; время 2—5 мин Температура 18—25 °С; время 20—30 с Плотность тока 3—5 А/дм ² ; pH=5—5,2; температура 18—25 °С Плотность тока 8—10 А/дм ² ; температура 18—25 °С, продолжительность 2—3 мин Температура 50—60 °С; плотность тока 5—8 А/дм ² ; время 10—15 мин Плотность тока 5—8 А/дм ² ; температура комнатная Режим см. п. 4 Длительное время	Эти электролиты могут применяться и после ранее указанных способов подготовки, на слой никеля можно осадить другие покрытия
5	Легкие жаропрочные сплавы на основе никеля, содержащие хром, вольфрам и молибден	Электрохимическое обезжиривание Анодная обработка Активирование Никелирование Щелочное обезжиривание			
6	Деформируемые сплавы на основе никеля				

№ п/п	Металл	Способ обработки	Применяемые растворы и электролиты, г/л	Режим работы	Примечание
6	Деформируемые сплавы на основе никеля	Активирование	Серная кислота (1,84) 650 мл Соляная кислота (1,19) 350 мл	Температура 18—25 °С	
		Никелирование	Электролит II (п. 4)		
7	Хромоникелевоалюминиевый сплав типа 40ХНЮ	Обезжиривание	Едкий натр 10 Карбонат натрия 30 Тринатрийфосфат 30 Жидкое стекло 3	Температура 75—90 °С	На подслое никеля можно наносить другие металлы
		Активирование	Азотная кислота 300 мл Ледяная уксусная кислота 600—700 Соляная кислота 6 мл Краситель метиленовый голубой I	Температура 60 °С; время обработки 2 мин	
		Никелирование	Электролит II (п. 4)	5—10 с без тока, затем при $D_H = 15 \div 20$ А/дм ² 5 с и при $D_H = 8—10$ А/дм ² 3 мин	То же
8	Нержавеющие стали типа 12Х18Н9Т	Обезжиривание	Едкий натр 10—20 %-ный	Температура 60—70 °С	
		Активирование	Соляная кислота (водный раствор 1:1)	Температура 18—25 °С	
		Никелирование	Сульфат никеля 240 Хлорид никеля 50 Серная кислота (1,84) 30 Соляная кислота (1,19) 10	Температура 45—50 °С; плотность тока 8—10 А/дм ² ; частота ультразвука 21,5 кГц	При указанном режиме скорость процесса повышалась в 4—5 раз

гальванических покрытий на коррозионностойкие стали приведены в табл. 10.7. После соответствующей подготовки можно наносить подслои никеля и на этот подслой при необходимости осаждают другие металлы. Значительный интерес представляет применение ультразвуковых колебаний при нанесении гальванических покрытий на коррозионностойкие стали типа 1X18H9T (табл. 10.7, п. 8). При указанном режиме скорость процесса повышается в 4—5 раз и достигается прочное сцепление толстых осадков никеля с покрываемой поверхностью. При нанесении гальванических покрытий на тугоплавкие металлы термическая обработка во всех случаях улучшает качество покрытий, повышает сцепление их с покрываемой поверхностью и эксплуатационные свойства изделий.

11

ПАССИВИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ [11.1 — 11.11]

Пассивность — состояние повышенной коррозионной стойкости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционноспособными), вызванное преимущественным торможением анодного процесса.

Характерными признаками пассивности являются: повышенная химическая стойкость металла и смещение электродного потенциала металла в положительную сторону. Только при соблюдении этих условий можно говорить о пассивности металла.

Определение пассивности, таким образом, позволяет количественно характеризовать степень пассивности металлов в различных коррозионных средах на основании известных величин потенциалов коррозии и начальных равновесных потенциалов анодного и катодного процессов.

Пассивное состояние металла могут вызвать сильные окислители (азотная кислота, нитраты и нитриты натрия, бихромат калия, кислород), а также анодная поляризация (т. е. окисление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током).

При изменении внешних условий пассивный металл может вновь перейти в активное состояние.

Депассиваторами являются:

- восстановители, например H_2 ; Na_2SO_3 ; $Na_2S_2O_3$ и др.;
- активные ионы H^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.;
- катодная поляризация;
- механическое нарушение пассивной пленки.

Явление пассивности имеет важное практическое значение, поскольку приводит к существенному снижению коррозионных потерь. В настоящее время процесс пассивации нашел широкое применение для повышения коррозионной стойкости цинка, кадмия, алюминия, магния, серебра, никеля, железа, меди, олова и их сплавов.

Существует много различных способов создания пассивного состояния металлов.

В гальванотехнике процесс пассивирования осуществляется путем химической или электрохимической обработки в соответствующих растворах. Ниже приведены составы растворов и режимы пассивирования некоторых металлов.

11.1. ХРОМАТНОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

11.1.1. ХИМИЧЕСКОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ

При химическом пассивировании указанные металлы или металлические покрытия на непродолжительное время (5—10 с) погружают в растворы, содержащие соединения Cr^{6+} , ионы водорода H^+ , а также анионы-активаторы (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^-).

В результате взаимодействия металла с раствором по реакции

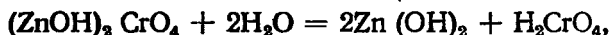
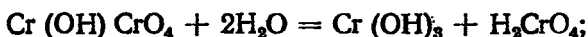


в прикатодном слое уменьшается концентрация ионов H^+ и создаются условия для образования труднорастворимых гидроксохроматов хрома, цинка или кадмия; $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$; $(\text{ZnOH})_2\text{CrO}_4$; $(\text{CdOH})_2\text{CrO}_4$.

Соотношение $[\text{Cr}_{\text{общ}}] : [\text{Zn}^{2+}] = 18$, а соотношение $[\text{Cr}^{3+}] : [\text{CrO}_4^{2-}] = 1$. Таким образом, хроматная пленка состоит в основном из гидроксохроматов хрома $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ и лишь частично из гидроксохроматов цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CrO}_4$.

Входящие в состав пленки соединения трехвалентного хрома придают ей зеленый цвет, а шестивалентного — желтый.

При промывке в горячей воде происходит обесцвечивание хроматных пленок за счет выщелачивания Cr^{6+} :



и защитные свойства хроматных пленок падают. Аналогичное действие оказывает нагрев хроматных пленок на воздухе выше 70°C (особенно сразу после получения).

Операции хромирования обычно предшествует операция осветления, которая выполняется в растворе азотной кислоты концентрацией 10—30 г/л. Температура раствора комнатная, выдержка 5—15 с, при обработке в автоматических линиях кон-

центрация азотной кислоты снижается до 4—7 г/л, а продолжительность обработки увеличивается до 1 мин. В случае, когда азотная кислота введена в состав раствора для хроматирования, операция осветления совмещается с хроматированием.

В табл. 11.1 приведены составы растворов для химического пассивирования цинковых и кадмиевых покрытий. При получении этих покрытий осаждением в цианидных электролитах рекомендуется пассивирование проводить в растворах № 1—3. После обработки покрытие приобретает зеленовато-желтый цвет с радужным оттенком.

Обработке в растворе № 6, содержащем хромовый ангидрид, серную и азотную кислоты, подвергают цинковые и кадмиевые покрытия, осажденные из кислых электролитов. После пассивирования рекомендуется промывка в холодной проточной воде и сушка при комнатной температуре не менее 2 ч или в сушильном шкафу при 60 °С в течение 20—30 мин.

При пассивировании цинковых и кадмиевых покрытий в автоматических линиях целесообразно применять раствор № 5. При этом допускается замена бихромата натрия хромовым ангидридом в количестве 4—10 г/л.

Запассивировать и одновременно осветлить покрытия можно, применяя растворы № 4, 7.

Использование растворов № 8, 9 существенно снижает расход хромовых солей, позволяет производить промывку деталей в воде при 70 °С и сушку горячим воздухом при температурах до 100 °С. Раствор № 9 используется для хроматирования мелких деталей в барабанах и колоколах, а также может быть использован при обработке в автоматических линиях.

Для бесцветного пассивирования применяют раствор № 10. После промывки изделие обрабатывают в растворе, содержащем 5,5—6,5 г/л тринатрийфосфата при температуре 15 °С в течение 1—2 мин.

В последние годы в Институте химии и химической технологии АН Литовской ССР разработаны составы растворов для хроматирования цинковых и кадмиевых покрытий, обеспечивающих их высокую коррозионную стойкость.

Для радужного пассивирования блестящих и полублестящих цинковых и кадмиевых гальванопокрытий рекомендуется применять растворы № 12 и 13. Пассивирование в указанных растворах производят в установках при легком движении обрабатываемых деталей; автоматические установки рекомендуется обеспечивать воздушным перемешиванием. Пассивные пленки, полученные при обработке в указанных растворах цинковых покрытий толщиной не менее 7 мкм, выдерживают воздействие 5 %-ного нейтрального солевого тумана не менее 72 ч; кроме того, они стойки к истиранию в мокром виде.

При обработке матовых покрытий процесс необходимо вести при $\text{pH} = 1,4 \div 1,5$. Корректировка раствора производится добавлением серной кислоты.

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ХРОМАТИРОВАНИЯ

Состав и режимы обработки	Раст								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Состав:									
натрия бихромат, г/л	—	150—200	50	15—25	25—35	—	—	—	—
аммония бихромат, г/л	200	—	—	—	—	—	—	—	—
ангидрид хромовый (технический), г/л	—	—	—	—	—	100—150	100—150	15—25	5—20
натрия сульфат (технический), г/л	—	—	—	10—20	10—15	—	—	—	5—20
натрий формиат безводный, г/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—
кислота серная (1,84), мл/л	10	8—12	5—7	—	—	8—12	10—20	—	—
кислота фосфорная (1,68), мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—
кислота азотная (1,37), мл/л	—	—	—	15—30	3—7	25—35	—	1,5—4	2,5—4
кислота уксусная (ледяная), мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—
кислота плавиковая, мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 1А	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 1Б	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 2А-Т	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 21	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 22А	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 22В	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 32	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 42	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 52	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH средн	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Режим обработки:									
температура, °С	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30
продолжительность, мин	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,5	0,5—1	До 0,2	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3

вср

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
—	200— 220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150— 200	—	—	—	—	—	—	35— 60	—	28—34	36—42	110— 125	12— 18
30— 45	4—6	—	—	—	—	—	0—17	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	56—65	56—65	—	—
—	8—10	0,7— 2	—	1,5— 1,8	—	—	—	—	—	—	—	4—6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6—10
—	100— 110	—	—	—	8—20	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	73— 85	—	21—26	—	—	7—10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28— 39	—
—	—	60—90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	0,5— 1,1	0,1— 0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	60—70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	40—50	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	2—6	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,08— 0,40	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	70—78	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	40— 58	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	4—5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	48—72	60—96	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12— 14
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	250— 300	—
—	—	1,6— 2	1,6— 2	1,9— 2,5	Не контро- лируется	2— 2,8	5,5— 7,5	2,9— 3,4	2,7— 3,1	—	—	1,3— 2,5
21— 30	21— 30	18—30	18—30	15—30	15—30	18—30	18— 30	18— 30	21—32	21—32	—	10— 30
0,1— 0,3	0,6— 0,2	0,3— 0,6	0,3— 0,6	0,25— 0,3	0,05— 1	0,1— 0,15	2—5	1—2	0,5— 1	0,5— 1,5	—	0,5— 2

Раствор для бесцветного с голубым оттенком пассивирования блестящих цинковых гальванических покрытий — Ликонда 22 (№ 15, табл. 11.1). Хроматные пленки, полученные из этого раствора, выдерживают воздействие солевого тумана в течение 12—24 ч. Получить бесцветную пассивную пленку на блестящих цинковых покрытиях можно в растворе № 14 (Ликонда 21). Бесцветные хроматные пленки выдерживают влияние 5 %-ного солевого тумана в течение 16—32 ч. Растворы Ликонда 21 и Ликонда 22 можно использовать в стационарных и автоматических установках, при этом необходимо легкое движение обрабатываемых деталей или слабое перемешивание сжатым воздухом.

Пассивирование с одновременным полированием цинковых покрытий производят в растворе № 21. Время перемещения не более 5 с. При большем времени перемещения требуется осветление в растворе, содержащем 5—10 г/л натрия силиката в течение 15—30 с.

Хроматные пленки выдерживают воздействие солевого тумана не менее 48 ч.

Пассивирование в растворах Ликонда 31 и Ликонда 41 производят для получения на поверхности цинковых покрытий пассивной пленки черного (раствор № 17) или зеленого (раствор № 20) цветов.

Обработку следует производить при непрерывном перемешивании раствора сжатым воздухом или при движении обрабатываемых деталей. Коррозионная стойкость их сохраняется не менее 24 ч в условиях воздействия 5 %-ного солевого тумана.

При хроматировании в растворе с сульфатом натрия углубляется черный цвет пассивных пленок, но при этом несколько снижается их коррозионная стойкость по сравнению с пленками, полученными в растворе без сульфата натрия. Гальванопокрытия, полученные из слабокислых ванн цинкования, рекомендуется хроматировать в растворе с сульфатом натрия. Дополнительная обработка пленок, полученных в растворе с композицией Ликонда 32 (раствор № 18), углубляет черный цвет пассивной пленки и повышает коррозионную стойкость пленок. Хроматные пленки выдерживают воздействие солевого тумана не менее 36 ч (ТУ 6-09-4411—77).

Растворы № 16—19 применяют для повышения антикоррозионных свойств кадмиевых покрытий. Обработку в растворе № 16 рекомендуется проводить для получения бесцветной антикоррозионной пленки на блестящем кадмиевом покрытии. Коррозионная стойкость получаемых пленок к воздействию влаги (ГОСТ 9.308—85) составляет не менее 240 ч.

Зеленая пассивная пленка (цвета хаки) образуется при пассивировании кадмиевых покрытий в растворе № 19. Раствор требует перемешивания сжатым воздухом. Хроматные пленки, получаемые из этого раствора, выдерживают воздействие солевого тумана в течение 48 ч.

Процесс Ликонда 42 (раствор № 22) предназначен для получения термостойких серых защитных хроматных пленок на блестящих цинковых и кадмиевых гальванопокрытиях. Раствор применим как при ручном обслуживании, так и в автоматических установках. Полученные хроматные пленки имеют высокую коррозионную стойкость — выдерживают воздействие солевого тумана в течение 120 ч.

Хроматирование значительно повышает стойкость цинковых и кадмиевых покрытий в тропических условиях. Так, при испытании в камере, имитирующей тропический климат (95—100 %-ная относительная влажность, температура 50 °С, выдержка 8 ч в сутки), коррозия обработанных в хроматных растворах цинковых покрытий наступила через 10—15 сут, а кадмиевых через 20 сут, в то время как нехроматированные покрытия корродируют в течение первых же суток испытания. В табл. 11.2 представлена классификация хроматных пленок, основанная на сопоставимости их цвета и сопротивляемости коррозии в солевом тумане.

ТАБЛИЦА 11.2

СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЦВЕТА ПЛЕНКИ

Цвет пассивной пленки	Назначение покрытия	Коррозионная стойкость в солевом тумане, ч
Бесцветные пленки, получаемые из разбавленных растворов	Эксплуатация в нежестких условиях	12—14
Бесцветные пленки, получаемые из концентрированных растворов (20—100 г/л) хромовой кислоты при $pH = 0,1 \div 0,8$)	То же	24—48
Бронзовые пленки, получаемые при $pH = 1,0 \div 1,7$	Подслой под окраску органическими красителями	—
Радужные или цветные пленки, получаемые в растворах, содержащих значительное количество Cr^{6+} (3—100 %) с $pH = 1,4 \div 2,2$	Эксплуатация во влажной атмосфере	96
Оливковые пленки, имеющие зеленоватый цвет или цвет хаки	Окончательная отделка покрытий	144

11.1.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ

Электрохимическое хроматирование цинковых и кадмиевых покрытий обеспечивает получение более стойких по сравнению с химическим хроматированием защитных пленок.

В практике используют анодное и катодное хроматирование, а также хроматирование на переменном токе.

Процесс анодного хроматирования может быть осуществлен в растворе состава, г/л:

Бихромат натрия . . . 200
Сульфат натрия . . . 5

при $pH = 3 \div 4,5$, температура $20^\circ C$, анодной плотности тока $1-3 \text{ А/дм}^2$, продолжительности обработки $2-10$ мин.

Разработан также электрохимический способ хроматного пассивирования оцинкованных деталей, заключающийся в анодной обработке в следующем растворе:

Состав, г/л:	
натрия бихромат	150—175
натрия хромат	20—25
стронция сульфат	0,110—0,115
натрия кремнефторид	7,0—7,3
pH	5,2
Режим пассивирования:	
плотность тока D_a , А/дм^2	2,1
продолжительность, мин	2—5

Дополнительная обработка полученных хроматных пленок в кипящем растворе, содержащем 45 г/л тринатрийфосфата, в течение $3-5$ мин улучшает внешний вид пленки. Она приобретает блеск и светлую слегка золотистую окраску. Однако стойкость пленок против коррозии при этом несколько снижается.

Наряду с анодным производится также катодное хроматирование. Для катодного хроматирования рекомендуется обработка в растворе состава, г/л:

Ангидрид хромовый	10
Магния хлорид	20

При $pH = 3$ $t = 20^\circ C$; $D_k = 5 \text{ А/дм}^2$; $\tau = 56 \text{ с}$; при $pH = 1$ $t = 50^\circ C$; $D_k = 25 \text{ А/дм}^2$; $\tau = 2 \text{ с}$.

Анодом служит свинец, соотношение анодной и катодной поверхностей $1:2$. Процесс хроматиофосфатного хроматирования цинка и кадмия, обеспечивающий получение пленок с высокими защитными свойствами и повышенной стойкостью к истиранию, может быть осуществлен в растворе:

Состав, г/л:	
хромат магния	140—200
монофосфат аммония	0,5—2
нитрат свинца	0,2—1
Режим пассивирования:	
плотность тока, А/дм^2	6—12
продолжительность обработки, мин	10—15

В результате обработки образуется пленка, состоящая из труднорастворимого гидроксохромата магния и магний-аммоний фосфата.

Для уменьшения выделения водорода в раствор вводят нитрат свинца.

Цвет хроматно-фосфатной пленки — желтый с зеленым оттенком.

Сравнительные коррозионные испытания в условиях воздействия 3% -ного солевого тумана показали, что стойкость хроматно-фосфатных пленок выше стойкости хроматных пленок, получен-

ных как при катодном, так и при химическом хромировании.

Процесс электрохимического осаждения пассивной пленки на кадмии может быть осуществлен также методом натирания. Его осуществляют при комнатной температуре. В качестве анода используют прутковый кадмий с тампоном из марли, смоченным в растворе состава, г/л:

Хромат кадмия 30—270
Гидроксид кадмия До насыщения

Плотность тока $D_a = 20 \text{ А/дм}^2$, продолжительность обработки 5 мин.

Полученные пленки обладают хорошей адгезией с основой, высокими антикоррозионными свойствами и повышенной износостойкостью.

Образующиеся хроматные пленки состоят в основном из труднорастворимого гидроксохромата кадмия $(\text{CdOH})_2\text{CrO}_4$, образование которого возможно при высокой концентрации ионов OH^- , достигаемой благодаря присутствию в растворе избытка гидроксида кадмия.

Контроль качества получаемых хроматных покрытий осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 9.302—79. Характерные неполадки, возникающие при пассивировании цинковых и кадмиевых покрытий, а также способы их устранения приведены ниже:

Характер неполадок	Причины неполадок	Способ устранения
Пятнистые пленки на поверхности деталей Образование коричневой легко стирающейся пленки	Истощение состава раствора Изменение значения pH раствора; большое время выдержки (деталей) в растворе	Добавить свежий раствор в концентрированном виде Добавить серную кислоту до заданного значения pH, сократить продолжительность выдержки деталей в растворе
Наличие участков, не покрытых пленкой	Плохая подготовка поверхности перед пассивированием	Улучшить качество подготовки
Неравномерность оттенка пленок Получение пленок синеватого цвета	Недостаточное покачивание деталей Недостаток бихромата	Усилить покачивание подвесок с деталями Добавить бихромат

11.2. ХРОМАТНОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ МЕДИ

Коррозия меди во влажной атмосфере происходит, как известно, вследствие образования на ее поверхности пленки, состоящей из гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который повышает активность меди к аммиаку, сернистому газу и другим веществам, образующим

с гидроксидом меди основные соли. В сухой промышленной атмосфере, загрязненной сероводородом, коррозия меди происходит вследствие включения в оксидную пленку сульфида меди, который повреждает ее поверхность и тем самым создает возможность дальнейшего роста пленки.

Коррозия меди наряду с ухудшением товарного вида изделий вызывает изменение основных свойств металла. Наиболее широко для создания защитных пленок на меди применяется обработка в хроматных растворах. Основные растворы для хроматного пассивирования меди приведены в табл. 11.3. При обработке в растворе № 1 образуется бесцветная пленка, которая предохраняет медь от потускнения. В указанном растворе можно обрабатывать и медные, и латунные изделия. При необходимости хромовый ангидрид может быть заменен эквивалентным количеством $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Обработка в растворе № 2 медных и латунных деталей приводит к созданию на поверхности устойчивой пассивной пленки, предохраняющей медь от коррозии во влажной атмосфере. Раствор № 3 рекомендуется для хроматного пассивирования медных и латунных изделий, имеющих разбавные соединения с жесткими допусками.

Для повышения стойкости медных и латунных деталей от коррозии применяют также раствор № 4. Полученные при обработке в указанном растворе пленки бесцветны и достаточно хорошо защищают от коррозии.

Химическое пассивирование медных изделий можно производить в растворе бихромата калия (50—150 г/л) с добавлением хлоридов в количестве 50—60 г/л и аммиака 15—20 г/л.

Результаты сравнительных коррозионных испытаний пассивных пленок, полученных в хроматных растворах № 5—9 в условиях повышенной влажности, а также в атмосфере, насыщенной сероводородом, показывают, что лучшими защитными свойствами обладает пассивная пленка, полученная из раствора № 6.

Коррозионная стойкость пленок, полученных из этого раствора, определяется соотношением Cr^{4+} и Cr^{6+} в пленке, которое обеспечивается дополнительным введением восстановителя (например, сахараина) в количестве, поддерживающем соотношение $\text{Cr}^{4+} : \text{Cr}_{\text{общ}}$ в растворе в пределах 0,6—0,7. Оптимальный состав раствора соответствует составу № 10 табл. 11.3. Хроматная пленка, полученная осаждением в указанном растворе, является коррозионно-стойкой в условиях повышенной влажности, а также в атмосфере сернистых соединений. Во влажной, насыщенной сероводородом атмосфере медь, защищенная такой пленкой, остается светлой, без следов коррозии в течение одного года и в течение трех лет при хранении в закрытом помещении.

Другое назначение хроматных пленок — предохранение токоведущих линий плат печатного монтажа от коррозии и облуживания при групповой пайке (наравне с бумажными масками и мас-

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПАССИВИРОВАНИЯ МЕДИ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Состав и режим обработки	Раствор											✓
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10	№ 11	
Состав:												
хромовый ангидрид, г/л	80—100	—	—	—	250	125—175	—	—	—	145	—	—
бихромат натрия, г/л	—	—	—	90—100	—	—	—	150	—	—	200—250	—
бихромат калия, г/л	—	100	65	—	—	—	50—150	—	150	—	—	—
кислота серная (1,84), мл/л	5—10	10—20	1,6—1,7	—	5	15—25	—	3	—	4	9—11	—
кислота соляная (1,2), мл/л	—	—	—	—	—	10—25	—	6	—	5	—	—
кислота азотная	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—
калия хлорид, г/л	—	—	—	—	—	—	50—60	—	—	—	—	—
смазывающее вещество	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—	—	—	—
натрия карбонат	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
аммиак	—	—	—	—	—	—	15—20	—	—	—	—	—
спирт поливиниловый	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2—6

Состав и режим обработки	Раствор														
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12*	№ 13	№ 14	№ 15
Состав:															
соль Ликонда 25 . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70—75	—	—	—
соль Ликонда 61А, мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	165— 500	90— 145	60—80
соль Ликонда 61В, мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,5— 50	9— 14,5	6—8
сахарин	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
меди сульфат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1—2	—	—	—	—
цинка сульфат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5—1	—	—	—	—
натрия хлорид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1—1,5	—	—	—	—
Режим обработки:															
плотность тока, А/дм²	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—
температура, °С . . .	15—30	45	15—30	60	18—20	18—20	18—20	18—20	18—20	18—30	18—30	18—30	18—30	18—30	18—25
продолжительность, мин	0,25— 0,3	0,3	0,25— 0,3	20	0,6	1	1	0,5—1	15	0,25— 0,3	—	0,75— 1,5	2—3	1—3	1—3

* рН = 0,5 + 1,2.

ками, выполненными лакокрасочными материалами или эпоксидным компаундом). Для этих целей лучше всего зарекомендовали себя растворы № 10, 11.

Пассивная пленка, полученная в растворе № 11, защищает поверхность платы от облуживания, однако она менее стойка против коррозии, чем пленка, полученная из раствора состава № 10 (табл. 11.3).

При введении в раствор № 10 дополнительно силиката натрия или силикагеля можно при особых строго соблюдаемых условиях получить на поверхности металла тонкую, термостойкую, прозрачную, водоустойчивую пленку, обладающую высокими электроизоляционными свойствами.

Раствор № 12 позволяет получить бесцветную защитную пленку на изделиях из латуни, а растворы № 13, 14, 15 предназначены для защитно-декоративного оксидирования меди и ее сплавов. В зависимости от содержания композиций Ликонда 61А и Ликонда 61В на поверхности меди образуются пленки от темно-коричневого (раствор № 13) до светло-коричневого (состава № 15) цветов. При оксидировании на подвесках рекомендуется легкое покачивание обрабатываемых деталей или перемешивание раствора сжатым воздухом.

11.3. ПАССИВИРОВАНИЕ СЕРЕБРА

Пассивирование серебра применяют для предохранения поверхности от потускнения вследствие воздействия сернистых соединений, вызывающих изменение переходного сопротивления серебряных контактов, а также для декоративной отделки изделий.

В табл. 11.4 приведены составы растворов для химической и электрохимической обработки серебряных покрытий.

При обработке в растворе № 1 образуется бесцветная хроматная пленка, повышающая стойкость серебра против потускнения. Обработка в указанном растворе ведется в течение 20 мин при частом перемешивании или встряхивании изделий. Образующаяся пассивная пленка не оказывает влияния на переходное сопротивление и паяемость. Корректировка рН раствора осуществляется хромовым ангидридом.

Для сохранения паяемости и внешнего вида можно использовать также раствор № 2, в состав которого входит ингибитор И-1-Е в количестве 50—60 г/л. Процесс ведут при комнатной температуре с выдержкой 5—10 мин. В процессе обработки также рекомендуется легкое покачивание изделий или перемешивание раствора сжатым воздухом.

Для пассивирования блестящих и полублестящих гальванических серебряных покрытий может быть рекомендован раствор № 3. Образующаяся хроматная пленка не изменяет цвета покрытия и переходное сопротивление серебряных контактов. Пассивирование в стационарных устройствах производится при легком дви-

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПАССИВИРОВАНИЯ СЕРЕБРА И РЕЖИМЫ РАБОТЫ

Состав и режим обработки	Раствор								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Состав:									
натрия бихромат, г/л	—	—	—	—	—	—	—	20	—
калия бихромат, г/л	10	—	—	—	—	—	—	—	—
ангидрид хромовый, г/л	—	—	—	—	—	—	—	—	20
калия хромат, г/л	—	—	30—50	—	—	100—150	30—50	—	—
едкое кали, г/л	—	—	—	—	—	—	30—50	20	—
натрия карбонат	—	—	30—50	—	—	1—2	—	40	—
ингибитор И-1-Е, г/л	—	50—60	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда 61А, мл/л	—	—	—	50—100	—	—	—	—	—
Ликонда 61В, мл/л	—	—	—	50—100	—	—	—	—	—
Ликонда 1Б, г/л	—	—	1	—	—	—	—	—	—
сульфид натрия, г/л	—	—	—	—	25—30	—	—	—	—
гипосульфит натрия, г/л	—	—	—	—	15—20	—	—	—	—
серная кислота (1,89), мл/л	—	—	—	—	3—5	—	—	—	10
уксусная кислота, мл/л	—	—	—	—	3—5	—	—	—	—
ацетон	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH	3—4,5	Не контролируется	—	Не контролируется	—	—	—	—	—
Режим обработки:									
температура, °С	15—20	15—30	15—30	15—30	15—30	—	15—30	18—20	18—20
продолжительность, мин	20	5—10	5—10	1—3	5—10	5—15	5—10	5—10	5—10
плотность тока, А/дм ²	—	—	—	—	0,1—0,3	4—8	1—3	2—5	—

жении обрабатываемых деталей; автоматические установки рекомендуется обеспечить воздушным перемешиванием.

Для получения декоративной черной пленки на серебре могут быть использованы растворы № 4 и 5.

При оксидировании в растворе № 4, содержащем препараты Ликонда 61А и 61В, рекомендуется легкое покачивание обрабатываемых деталей или перемешивание раствора сжатым воздухом.

Обработку в растворах № 5—8 проводят с использованием внешнего источника тока.

При пассивировании в растворе № 5 образуется черная декоративная пленка, обладающая повышенной стойкостью против коррозии.

При электрохимической обработке в растворах № 6—8 образуются бесцветные пленки.

В результате электрохимического пассивирования резко увеличивается переходное сопротивление серебряных контактов, снижается способность их к пайке. В табл. 11.5 приведены сравнительная характеристика растекаемости припоя ПОС-61 на хроматных пленках, полученных при различных режимах пассивации.

ТАБЛИЦА 11.5

РАСТЕКАЕМОСТЬ ПРИПОЯ ПОС-61 В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ РЕЖИМОВ ПАССИВИРОВАНИЯ *

№ п.п.	Условия пассивирования серебра		Площадь растекания припоя, мм ²
	состав раствора	режим обработки	
1	Без обработки		51
2	1 %-ный раствор бихромата калия	20 мин	43
3	Калия хромат 100—150 г/л; натрия карбонат 1—2 г/л	18—20 °С; 4 А/дм ² ; 15 мин	32

* Исследование растекаемости припоя ПОС-61 в зависимости от состояния поверхности паяемого материала производили согласно ГОСТ 20686—75.

Следует отметить, что снижение концентрации хромовых солей в растворах для электрохимического пассивирования серебра (растворы № 7 и 8) позволяет получать пленки, сохраняющие способность к пайке с активными флюсами.

Так, при электрохимической обработке в растворе № 7, содержащем меньше по сравнению со стандартным раствором количество хромата калия, образуется пленка, которая не препятствует пайке с кислыми флюсами. Процесс обычно ведут при плотности тока 1—3 А/дм² в течение 5—10 мин. Аноды — свинец. В указанном растворе возможна обработка и без внешнего источника тока. В этом случае необходим контакт серебряных деталей с алюминием. Отношение поверхности алюминия к поверхности обрабатываемых

деталей должно составлять от 2 : 1 до 5 : 1. Продолжительность обработки — до 30 мин. В связи с быстрой карбонизацией и связанным с этим значительным снижением электрической проводимости растворы № 7—8 систематически корректируют добавлением едкого натра.

11.4. ПАССИВИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ

Никель относится к числу электроотрицательных металлов. Однако благодаря большой склонности к самопассивированию он длительное время сохраняет блеск в атмосферных условиях.

Никель легко пассивируется уксусной, лимонной, фосфорной, щавелевой, серной и борной кислотами, разбавленными растворами ряда нейтральных солей (например, сульфатов).

Повышение антикоррозионных свойств никелевых покрытий, осажденных на стальные изделия, достигается обработкой в растворе бихромата калия (120—130 г/л) при температуре $90 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. В результате такой обработки покрываемый металл в порах никелевого слоя настолько пассивируется, что установить пористость никелевых покрытий с применением растворов гексациано-(III)феррата калия не представляется возможным. Повышается коррозионная стойкость покрытий.

Для пассивирования никелевых покрытий, осажденных на медный подслои, можно рекомендовать следующие растворы:

№ 1. Состав:	
натрия бихромат, г/л	20
серная кислота (1,84), мл/л	10
Режим обработки:	
температура, $^\circ\text{C}$	25—30
продолжительность, мин	10
№ 2. Состав:	
хромовый ангидрид, г/л	25
серная кислота, мл/л	26
Режим обработки:	
температура, $^\circ\text{C}$	20—25
продолжительность, мин	10
№ 3. Состав:	
хромовый ангидрид, г/л	20
уксусная кислота, мл/л	5
Режим обработки:	
температура, $^\circ\text{C}$	25—30
продолжительность, мин	10

11.5. ПАССИВИРОВАНИЕ ОЛОВА

Хроматное пассивирование олова осуществляют в растворе бихромата калия или натрия (80—100 г/л) при 80—95 $^\circ\text{C}$ в течение 10—20 мин. Получаемая бесцветная пассивная пленка хорошо защищает олово от потускнения во влажной атмосфере. Для пассивирования оловянноцинковых и оловяннокадмиевых сплавов, содержащих до 60—80 % Sn, рекомендуется обработка в растворе,

содержащем 200 г/л хромового ангидрида и 0,25 г/л серной кислоты. Температура раствора 60—70 °С. Продолжительность выдержки в растворе 15—30 с. Полученная пленка достаточно хорошо защищает сплавы от коррозии в условиях, имитирующих тропический климат.

11.6. ПАССИВИРОВАНИЕ СТАЛИ

Пассивирование стали широко используют для защиты от коррозии в период эксплуатации и межоперационного хранения.

В табл. 11.6 приведены составы основных растворов, применяемых в промышленности.

ТАБЛИЦА 11.6

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПАССИВИРОВАНИЯ
СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Состав раствора и режим обработки	Раствор					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Состав:						
кислота азотная . . .	—	—	—	280—500	250—500	—
калия бихромат, г/л . .	—	—	—	—	20—25	—
ангидрид хромовый (технический), г/л . .	—	150—250	150—200	—	—	140—150
кислота ортофосфорная	—	80—100	50—100	—	—	—
нитрит натрия, г/л . .	200—300	—	—	—	—	—
кислота серная . . .	—	—	—	—	—	1,2—1,6
Режим обработки:						
температура, °С . . .	18—25	85—95	70—80	40—45	45—50	80—90
продолжительность, с	20—30	10—40	20—30	15—20	15—20	15—20

Для защиты стальных изделий от коррозии в период межоперационного хранения хорошо зарекомендовала себя обработка в концентрированном нейтральном растворе нитрита натрия (состав № 1).

Углеродистые стали, а также сталь 20Х13 с целью повышения стойкости при эксплуатации обрабатывают в растворах № 2, 3, в состав которых входят хромовый ангидрид и ортофосфорная кислота. В случае обработки углеродистых сталей процесс рекомендуется вести при более высокой температуре и более высоком содержании ортофосфорной кислоты.

Для пассивирования легированных сталей используют растворы № 4 и 5. Раствор № 4 рекомендуется для обработки стали 12Х18Н9Т, сталей с высоким содержанием углерода и хрома; раствор № 5 — для сталей ферритного и мартенситного классов, а также стали 20Х13. В растворах № 4 и 5 нельзя обрабатывать изделия, имеющие сварные или паяные швы. Растворы готовят на дистиллированной или обессоленной воде. Для сталей аусте-

нитного класса, особенно коррозионностойких, можно использовать раствор № 6.

Обработанные детали, не подлежащие промасливанию, после промывки должны быть нейтрализованы. Для нейтрализации можно использовать растворы: 2—3 %-ный раствор аммиака; 25—28 г/л олеиновой кислоты и 2—3 г/л едкого натра. Точное количество щелочи устанавливают с учетом кислотного числа олеиновой кислоты. Обработку ведут при 80—90 °С в течение 1—3 мин.

Процесс пассивирования сталей в указанных растворах проходит без выделения газа. Начало выделения газа свидетельствует о травлении металла, которое препятствует образованию на металле пассивной пленки.

Контроль качества пассивной пленки на углеродистых сталях проводят путем обработки в растворе сульфата меди (16 г/л) с добавлением серной кислоты. На поверхность детали наносят указанный раствор, выдерживают его в течение 5—6 мин, после чего деталь насухо вытирают. Появление контактно выделившейся меди указывает на низкую защитную способность пленок.

11.7. ХРОМАТНОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ МАГНИЯ

Магний и его сплавы легко подвергаются коррозии, особенно если находятся в контакте с другими металлами.

В процессе хроматной обработки на магниевых сплавах образуются хроматные пленки, состоящие из трудно растворимых

ТАБЛИЦА 11.7

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ХРОМАТИРОВАНИЯ
МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Состав раствора и режим обработки	Раствор ^а				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав:					
натрия бихромат, г/л	15—20	150—160	30—50	80—100	70—100
кислота азотная	25—30	—	—	—	—
аммония хлорид, г/л	1—1,5	—	—	—	—
ангидрид хромовый, г/л	—	1—3	—	—	—
аммония сульфат	—	2—4	—	—	40—50
кислота уксусная (60 %-ная), мл/л	—	10—22	5—10	—	—
квасцы алюмокалневые	—	—	8—12	—	—
кислота плавиковая	—	—	—	—	—
марганца сульфат	—	—	—	30—50	—
магния сульфат	—	—	—	30—50	40—50
pH раствора	—	—	3—3,5	4—5	3—4
Режим обработки:					
температура, °С	70—80	65—80	18—20	15—30	15—30
продолжительность, мин	1—2	1—2	5—15	10—60	10—35

соединений гидроксохромата магния $(\text{MgOH})_2\text{CrO}_4$ и хрома $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ и достаточно хорошо защищающие сплавы от коррозии в период межоперационного хранения и при эксплуатации изделий.

В табл. 11.7 приведены составы растворов для хроматной обработки магниевых сплавов.

Раствор № 1 применяют для литейных магниевых сплавов и деталей, не имеющих посадок. В зависимости от продолжительности обработки цвет меняется от желтого до коричневого. Растворы № 2, 3, 4, 5 (табл. 11.7) служат для обработки магниевых деталей, изготовленных по 1—2-му классу точности.

Для повышения защитной способности хроматных пленок (закупорки пор) их дополнительно обрабатывают в течение 20—30 мин в кипящей ванне, содержащей 100—150 г/л бихромата натрия.

Основные неполадки, возникающие при хроматировании магния и его сплавов, и способы их устранения:

Характер неполадок	Причина неполадок	Способ устранения
Наличие желто-зеленого налета при обработке в растворе № 3 (табл. 11.7) Темные пятна на поверхности при обработке в растворе № 2 или № 3 (табл. 11.7) Мелкие темные точки после дополнительной обработки пленки в кипящем растворе бихромата калия	Низкая концентрация уксусной кислоты Сильный местный разогрев поверхности детали при механической обработке Наличие в растворе ионов Cl^- ($>0,8$ г/л) Наличие контакта с инородными металлами	Добавить уксусной кислоты Изменить режим механической обработки Сменить раствор Исключить контакт с инородными металлами

11.8. ХРОМАТНОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Хроматное пассивирование алюминия производят для защиты его от коррозии во влажной атмосфере. Алюминий — легко пассивирующийся металл, на его поверхности в естественных условиях образуется оксидная пленка, однако эта пленка обладает низкой механической прочностью, неравномерностью толщины и при эксплуатации во влажной атмосфере алюминиевые изделия покрываются рыхлой пленкой продуктов коррозии. При этом портится внешний вид и снижаются эксплуатационные характеристики.

Для хроматной обработки алюминия рекомендуются растворы, приведенные в табл. 11.8.

В растворе № 1 образуются бесцветные оксидные пленки, достаточно хорошо защищающие алюминий от коррозии. При температуре раствора 15—20 °С продолжительность процесса составляет 8—20 мин. По мере выработки раствора его температуру

ТАБЛИЦА 11.8

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХРОМАТНОЙ ОБРАБОТКИ
АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ И РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ

Состав раствора и режим обработки	Раствор				
	№ 1	№ 2	№ 3 *	№ 4	№ 5
Состав:					
ангидрид хромовый	3—4	5—8	4,5—5	5—10	—
натрия кремнефторид (тех- нический)	3—4	—	—	—	—
калия гидрофторид	—	1,5—2,0	—	—	—
калия гексафторо-(II)феррат	—	0,5—1,0	—	—	—
ацетонитрил, мл/л	—	—	1—10	—	—
композиция Ликонда 71	—	—	2—4	—	—
ортофосфорная кислота	—	—	—	40—60	—
натрия фторид	—	—	—	3—5	—
натрия карбонат	—	—	—	—	40—50
калия (натрия) хромат	—	—	—	—	10—20
натр едкий (технический)	—	—	—	—	2—3
Режим обработки:					
температура, °С	18—25	15—30	18—30	15—30	80—100
продолжительность, мин	8—20	1—5	0,5—5,0	5—20	3—10

* рН = 1,2±2,0.

повышают до 90—100 °С и увеличивают продолжительность обработки.

При обработке в растворах № 2 и 3 на поверхности алюминия образуются пленки от светло-желтого до коричневого цвета в зависимости от рН раствора и продолжительности обработки. Коррозионная стойкость таких пленок достаточно высока. Пленка выдерживает воздействие 5 %-ного солевого тумана не менее 500 ч.

Обработка алюминия в растворе № 4 приводит к образованию пленок, характеризующихся достаточной механической прочностью. Полученные пленки коррозионностойки и могут служить хорошим грунтом под лакокрасочные покрытия.

При обработке в растворе № 5 образуются светло-зеленые пленки. Температура раствора 80—100 °С, продолжительность обработки 3—10 мин.

Необходимо строго контролировать состав и соблюдать режим обработки. Снижение температуры приводит к образованию рыхлых, легко стираемых пленок. Аналогичное действие оказывает увеличение щелочи в растворе.

11.9. ПАССИВИРОВАНИЕ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Механизм воздействия ультразвука на пассивирование носит сложный характер. Суммарный эффект воздействия можно представить функциональной зависимостью:

$$U = U_{0/2} + U_{\pi} + U_{\lambda} + U_{\nu} + U_{\omega}.$$

где y_{ox} — эффект, обусловленный изменением окислительно-восстановительного потенциала; y_d — деструктурирующий эффект (изменение структуры защитной пленки); y_n — перемешивающее действие (массообмен, процессы диффузии, адсорбции); y_p — эффект от возбуждения электронных оболочек атомов благодаря локальному повышению температуры и давления; y_o — влияние ультразвука на свойства раствора pH среды, краевого угла смачивания, электрической проводимости и других физико-химических свойств, влияющих на кинетику процесса.

Следовательно, защитные свойства пассивных пленок в большой степени зависят от режимов ультразвукового воздействия и в первую очередь от частоты и интенсивности ультразвукового воздействия.

Ультразвук в режимах кавитации вызывает эрозию поверхности и тем самым снижает защитные свойства пленки. Ультразвук в режиме, не превышающем пороговое значение, напротив, способствует формированию беспористых защитных пленок при одновременной интенсификации процесса. С ростом частоты ультразвуковых колебаний возрастает стойкость пленок.

Значительное увеличение коррозионной стойкости пассивных пленок наблюдается при проведении пассивирования в поле ультразвука совмещенного частотного диапазона (22 кГц и 1 мГц) [4].

В некоторых случаях совмещение ультразвука двух частот позволяет сократить концентрацию всех компонентов в растворе в 2—3 раза без снижения свойств образующихся покрытий. Это особенно важно, поскольку соли шестивалентного хрома являются токсичными (допустимые нормы на сброс в водоем 0,1 мг/л в пересчете на Cr^{6+} , а на вынос в атмосферу 0,015 мг/м³).

В табл. 11.9—11.11 приведены режимы ультразвукового пассивирования медных и серебряных покрытий, а также результаты коррозионных испытаний в атмосфере сернистых соединений и в открытой атмосфере.

Увеличение коррозионной стойкости хроматных покрытий, полученных при пассивировании в поле ультразвука двух частот (22 кГц и 1 мГц), объясняется тем, что при совмещении ультразвуковых колебаний указанных частот резко возрастает скорость акустических потоков, создающих интенсивное перемешивание раствора, усиливается массо- и теплообмен, значительно облегчаются диффузионные процессы, ультразвук оказывает более интенсивное влияние на окислительно-восстановительный потенциал среды и другие физико-химические свойства системы металл — раствор. В результате значительного увеличения массо- и теплообмена, локального повышения температуры и давления процесс пассивирования протекает ускоренно. Все это приводит к получению пассивных пленок, обладающих повышенной стойкостью против коррозии.

ТАБЛИЦА 11.9
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПАССИВИРОВАНИЯ НА СТОЙКОСТЬ ХРОМАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ
ПРОТИВ КОРРОЗИИ В АТМОСФЕРЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

№ пп.	Режим пассивирования	Внешний вид поверхности после испытаний в атмосфере сернистых соединений продолжительностью, сут				
		30 мин	2	7	15	30
1	Ультразвуковое воздействие, 22 кГц, 3—4 Вт/м², 1 мин, раствор № 1 *	Точки коррозии	Точки коррозии	Точки и пятна по всей поверхности	Снят с испытаний	
2	Ультразвуковое воздействие, 22 кГц, 2·10⁴ Вт/м², 1 мин, раствор № 1 *	Светлая	Светлая, без следов коррозии	Потемнение по всей поверхности	Темная	Снят с испытаний
3	Ультразвуковое воздействие 1 мГц, 3·10⁴ Вт/м², 1 мин, раствор № 1 *	Светлая	Светлая	Светлая без следов коррозии	Отдельные точки коррозии	Отдельные точки и пятна коррозии
4	Ультразвуковое воздействие, 22 кГц, 2·10⁴ Вт/м² + 1 мГц, 3·10⁴ Вт/м², 1 мин, раствор № 2 **	Светлая	Светлая	Светлая	Светлая	Светлая
5	Без обработки	Темная	Темная	Снят с испытаний		
6	Погружением в раствор № 1 *	Светлая	Светлая	Светлая	Отдельные точки коррозии	Отдельные точки и пятна на коррозии

* Раствор № 1:

хромовый ангидрид, г/л 145
серная кислота (1,84), мл/л 4
соляная кислота (1,19), мл/л 5
сахарин, г/л 1

** Раствор № 2:

хромовый ангидрид, г/л 30
серная кислота (1,84), мл/л 1
соляная кислота (1,19), мл/л 1
сахарин, г/л 0,2

ТАБЛИЦА 11.10

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПАССИВИРОВАНИЯ НА СТОЙКОСТЬ
ХРОМАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СЕРЕБРЕ ПРОТИВ КОРРОЗИИ
В АТМОСФЕРЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Режим пассивирования	Состояние поверхности после испытаний в атмосфере сернистых соединений продолжительностью, сут			
	1 ч	2	5	10
Без обработки	Черная пленка продуктов коррозии	Снят с испытаний		
Погружением в раствор № 1 *, 10 мин	Светлая, без следов коррозии	Частичное потемнение	Черная пленка продуктов коррозии	Снят с испытаний
Ультразвуковое воздействие, 22 кГц, $2 \cdot 10^4$ Вт/м ² , 18—20 °С, 1 мин. Раствор № 2 **	Светлая	Светлая	Светлая, отдельные пятна коррозии	На сером фоне темные пятна коррозии
Ультразвуковое воздействие, 22 кГц, $2 \cdot 10^4$ Вт/м ² + 1 мГц, $3 \cdot 10^4$ Вт/м ² , 1 мин. Раствор № 2 **	Светлая	Светлая	Светлая	Серые пятна по поверхности

* Раствор № 1: 100 г/л бихромата калия. ** Раствор № 2: 20 г/л хромового ангидрида, 50—10 г/л уксусной кислоты.

ТАБЛИЦА 11.11

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПАССИВИРОВАНИЯ НА СТОЙКОСТЬ
ХРОМАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СЕРЕБРЕ ПРОТИВ КОРРОЗИИ
В ПРОМЫШЛЕННОЙ АТМОСФЕРЕ**

Режим пассивирования	Внешний вид поверхности после испытаний продолжительностью, мес		
	3	6	12
Без обработки	Незначительное общее потемнение, отдельные темные точки	Потускнение, серый налет продуктов коррозии	Темный налет продуктов коррозии
Погружением в раствор № 1 *, 18—20 °С, 20 мин	Без следов коррозии	Равномерное потускнение по всей поверхности	Серый налет продуктов коррозии
Электрохимическое в растворе № 2 ** 18—20 °С, $D_K = 4$ А/дм ² , 15 мин	То же	Отдельные серо-желтые пятна на светлой поверхности	Отдельные серо-желтые пятна на светлой поверхности

* Раствор № 1: 100 г/л калия бихромата. ** Раствор № 2: 100—150 г/л калия бихромата, 1—2 г/л натрия карбоната.

Весьма эффективным способом защиты от коррозии меди, серебра, никеля и цинка может быть пассивирование в условиях воздействия электрогидравлического эффекта.

Из явлений, возникающих при электрогидравлическом разряде в жидкости (ионизация и разложение молекул в плазме канала, световое, магнитное и ультразвуковое излучение, пульсация парогазового пузыря и возникновение ударной волны), наиболее полное технологическое использование получила трансформация электрической энергии в энергию механическую. Это процессы электрогидравлической штамповки, диспергирования, очистки, поверхностное упрочнение металлов путем ударной термомеханической обработки и т. д.

К естественным факторам, определяющим химическое действие электрогидравлического эффекта на вещество, следует отнести ударную волну, фронт которой представляет собой мощный генератор дефектов структуры, при высокой концентрации которых значительно увеличивается химическая активность вещества; мощный расходящийся и сходящийся в зоне разряда поток жидкости, акустические поля широкого спектра; электромагнитные излучения, а также тепловые и световые потоки. Электрические разряды ионизируют молекулы жидкости и растворенных в ней веществ, в результате чего появляются валентно насыщенные свободные радикалы, обладающие повышенной реакционной способностью.

При пассивировании в поле высоковольтного разряда реакционно-активная среда под действием ударной волны с огромной скоростью, соизмеримой со скоростью звука, направляется к поверхности образца. В результате такого воздействия изменяется химический и фазовый состав пленок, чего не наблюдается при ультразвуковом воздействии.

Результаты коррозионных испытаний цинковых, медных, серебряных и никелевых покрытий, пассивированных в поле высоковольтного разряда, показали преимущество этого метода по сравнению с другими известными методами (погружением, электрохимическим пассивированием, пассивированием в ультразвуковом поле) [4]. Однако из-за сложности аппаратного решения указанный процесс не нашел в настоящее время широкого применения.

Для дальнейшего повышения стойкости против коррозии пассивных пленок на цинке, кадмии, никеле и других металлах может быть рекомендована дополнительная пропитка их гидрофобной кремнеорганической жидкостью ГКЖ-94. Для улучшения качества пропитки и интенсификации процесса его рекомендуется вести в ультразвуковом поле при следующем режиме пропитки: 20 %-ный раствор ГКЖ в бензине, интенсивность ультразвука $1 \cdot 10 \text{ Вт/м}^2$, продолжительность обработки 10 мин, термическая обработка при 90°C , 20 мин, затем при $140\text{--}160^\circ\text{C}$, 2 ч.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 11.1. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.* Коррозия и коррозионностойкие сплавы. 2-е изд. М.: Металлургия, 1973. 232 с.
- 11.2. *Жук Н. П.* Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1968. 404 с.
- 11.3. *Гинберг А. М.* Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий. М.: Металлургия, 1984. 165 с.
- 11.4. *Хавский Н. Н., Кравченко Л. Л., Гинберг А. М.* // Физические и физико-химические методы интенсификации технологических процессов. М.: Металлургия, 1980. С. 31—34. (МИСиС. Науч. тр. № 124).
- 11.5. *Ямпольский Л. М.* Меднение и никелирование. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
- 11.6. *Гриликес С. Я.* Оксидные и фосфатные покрытия металлов. Л.: Машиностроение, 1978. 99 с.
- 11.7. *Маршаков И. К., Алтухов В. К.* // Новые методы исследования коррозии металлов / Под ред. И. Л. Розенфельда. М.: Наука, 1973. С. 183—188.
- 11.8. *Малюшевский П. П., Гулый Г. А.* Высоковольтный электрический разряд в силовых импульсных системах. Киев: Наукова думка, 1977. 171 с.
- 11.9. *Наугольных К. А., Рой Н. А.* Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 155 с.
- 11.10. *Юткин Л. А.* Электрогидравлический эффект. М.; Л.: Машгиз, 1955. 50 с.
- 11.11. *Разрядно-импульсная технология* / Под ред. Г. А. Гулого, П. П. Малюшевского. Киев: Наукова думка, 1978. 155 с.

12

ОКРАШИВАНИЕ И ТОНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Тонирование и окрашивание металлов и металлических покрытий производят для придания декоративного вида или специальных функциональных свойств: оптических, теплофизических и др. Поскольку при этом одновременно улучшается антикоррозионная стойкость поверхности, цветные покрытия, полученные путем тонирования и окрашивания, принадлежат к классу защитно-декоративных.

К процессам тонирования относятся различные методы обработки поверхности металлов и металлических покрытий, в результате которых получают неметаллические неорганические покрытия, интерферирующие свет. Толщина таких покрытий соизмерима с длиной волны видимого света, поэтому цвет тонированной поверхности зависит от толщины покрытия и цвета металла.

При окрашивании поверхности металлов толщина образующихся покрытий больше, чем при тонировании, и составляет 0,5—3,0 мкм, а цвет обусловлен окраской соединений, формирующих эти покрытия. Обычно окрашиванием получают черный, коричневый, реже — зеленый и другие цвета.

Процессы тонирования и окрашивания осуществляют химическим или электрохимическим способами. В результате непосредственной реакции между металлами и компонентами электролита

происходит или образование окрашенных соединений, или осаждение последних из электролита на обрабатываемую поверхность.

Выбор способа тонирования или окрашивания и последующей обработки зависит от материала изделия и покрытия, а также требований к декоративному виду изделий и условий их эксплуатации [12.1].

12.1. ОКРАШИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Наиболее распространенным методом окрашивания является химическое или электрохимическое оксидирование, применяемое для деталей из стали, меди и ее сплавов, цинка и его сплавов [12.2].

Широко применяемые процессы оксидирования стальных деталей в щелочных и кислых растворах описаны в литературе [12.3]; в настоящем справочнике им посвящен раздел 14.

Химическое оксидирование хромоникелевых сталей (типа Х18Н9Т) применяют для декоративного чернения столовых приборов и других изделий.

Раствор готовят следующим образом. В рабочей ванне, заполненной на треть объема водой, при 60—70 °С растворяют необходимое количество нитрата натрия. Затем вводят едкий натр и тиосульфат натрия. В отдельных емкостях растворяют бихромат калия и молибдат аммония, сливают их в рабочую ванну и добавляют воду до нужного уровня. Корректировку раствора производят добавлением недостающего количества едкого натра (по данным химического анализа или температуре кипения раствора) и остальных компонентов в эквивалентном количестве.

Химическое или электрохимическое оксидирование меди и ее сплавов проводят с целью образования черных защитно-декоративных покрытий.

Для химического оксидирования используют персульфатный раствор 2 (табл. 12.1). При проведении обработки детали должны непрерывно перемещаться в растворе, не касаясь друг друга. Окончание процесса фиксируют по выделению пузырьков кислорода на поверхности деталей. После обработки детали промывают, сушат, затем промасливают или лакируют.

Латунные детали с содержанием от 50 до 70 % Cu оксидируют в медноаммиачном растворе 3 (табл. 12.1). На деталях образуется черно-синяя пленка, которая по механическим и антикоррозионным свойствам уступает покрытию, полученному в персульфатном растворе. В растворе 3 возможно оксидирование деталей насыпью, при периодическом встряхивании.

Для декоративного окрашивания меди и медных сплавов используют также растворы сернистых соединений (сульфидов, полисульфидов и др.). Преимущества сульфидных препаратов состоят в том, что они сравнительно недорогие, используются в небольших концентрациях и в основном при комнатной темпе-

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РЕЖИМЫ ОКРАШИВАНИЯ И ТОНИРОВАНИЯ

Номер раствора	Основной металл	Электролит		Режим обработки			Примечание
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °С	плотность тока, А/дм²	продолжительность, мин	
Окрашивание в черный цвет							
1	Сталь левая	Натр едкий Натрия нитрат Натрия тиосульфат Аммония молибдат Калия бихромат	500—600 120—160 60—80 2—3 1—1,5	125—135	—	3—5	—
2	Медь и ее сплавы, медные покрытия	Калия персульфат Натр едкий Натрия нитрат	15—30 50—100 7,5—8,0	55—65 95—97	—	5—10 2—10	— Для обработки брони
3	Латунь	1. Медн карбонат Аммиак (25 %-ный) 2. Медн карбонат Аммиак (25 %-ный)	20—25 80—100 40—50 160—170	15—30 15—30		3—10 3—20	Обработку проводят последовательно в двух электролитах
4	Медь и медные покрытия	Натр едкий Натрия сульфид	40—60 40—50	15—30	0,1—0,5	1—3	Обработка на аноде
5	Цинковые сплавы, цинковые покрытия	Натр едкий Калия или натрия бихромат	100—110 10—15	15—30	3—10	0,1—0,5	То же

Номер раствора	Основной металл	Электролит		Режим обработки			Примечание
		компоненты	концентрация, г/л	температура, °C	плотность тока, А/дм ²	продолжительность, мин	
6	Цинковые сплавы, цинковые покрытия	Свинца ацетат Цинка хлорид Никеля сульфат Аммония роданид	15—20 15—20 70—80 15—20	15—30	—	1—3	Обработка на аноде
7	Алюминий и его сплавы, цинковые и кадмиевые покрытия	Аммония молибдат Кислота борфтористоводородная Аммония фторборат Глицерин Анилина хлорид Пероксид водорода	15—30 1,5—3 10—20 1—3 0,01—0,03 0,1	50—70	—	3—5	
8	Цинковые сплавы, алюминий и его сплавы, медь и ее сплавы; покрытия меди, цинка, кадмия, никеля, олова, серебра	Аммония молибдат Натрия ацетат Цинка фторборат Никеля фторборат Аммония фторборат	10—20 10—20 10—20 20—40 20—30	20—80	1,3—3	5—10	Обработка на катоде, аноды никелевые, рН = 3,5—5,4

Номер раствора	Основной металл	Электролит компоненты	концентра- ция, г/л	Режим обработки			Примечание
				темпера- тура, °C	плот- ность, г/см ³	продол- житель- ность, мин	
9	Медные и никелевые покрытия	Меди (или свинца) ацетат Натрия тиосульфат Кислота лимонная	25—30 240—250 25—30	18—25	—	4—30	—
10	То же	Меди сульфат Свинца ацетат (или нитрат) Натрия тиосульфат Калия-натрия тартрат (сег- нетова соль)	10—12 10—12 100—180 15—20	18—25	—	4—30	—
11	Медь и ее сплавы, медные и никелевые покрытия	Никеля хлорид Аммония хлорид Аммония (или натрия) рода- нид	50—75 30—45 25—45	15—30	0,01— 0,02	2—20	Обработка на катоде, аноды никелевые, рН = 3,5÷5,5
12	Медь и медные по- крытия	Меди сульфат Калия тартрат (или сахар) Натр едкий	30—45 20—50 20—30	18—25	0,015— 0,020	1—10	Обработка на катоде
13	Никелевые и оло- вяные покрытия	Меди сульфат Натрия тетраборат	8—15 120—150	18—25	0,2 0,01— 0,02	1—1,5 3—20	Обработку проводят последовательно при разных плотностях тока

Тонирование в хроматических ярких цветах

ратуре; недостатки связаны с неприятным запахом растворов и склонностью к разложению. В качестве примера наиболее простого в приготовлении раствора на основе полисульфидов можно указать раствор, содержащий едкий натр и серу. В концентрированном растворе едкого натра (200—400 г/л) при нагревании растворяют серу (200 г/л) до насыщения, и полученный раствор используют как концентрат для окрашивания. Содержание его в рабочем растворе 10—20 мл/л, продолжительность окрашивания при комнатной температуре 1—3 мин. Большей стабильностью при эксплуатации обладают растворы, содержащие наряду с сернистыми соединениями окислитель (персульфат натрия или калия, перманганат калия, хромовый ангидрид, гексациано-(III)феррат калия и др.). В качестве примера можно привести раствор, содержащий, г/л:

Едкий натр	20—50
Окислитель	10—75
Тиомочевина или сульфат натрия	50—100

Окрашивание медной поверхности производят при 18—25 °С в течение 0,2—2 мин. Раствор приготавливают последовательным растворением в воде едкого натра, тиомочевины или сульфида натрия и окислителя. После перемешивания и выдержки в течение 20 мин раствор готов к эксплуатации.

В отличие от химических способов электрохимическое оксидирование более универсально и позволяет получать черные покрытия на меди и большинстве сплавов на ее основе.

Высокая трудоемкость электрохимического оксидирования меди и ее сплавов компенсируется стабильностью рабочих растворов, лучшим качеством оксидной пленки и большей ее толщиной порядка 1 мкм.

Разработан процесс химического окрашивания меди и ее сплавов, а также никеля и серебра в растворах Ликонда 61А и Ликонда 61В, выпускаемых отечественной промышленностью.

Раствор окрашивания готовят разбавлением концентрированного раствора Ликонда 61А водой при соотношении от 1 : 1 до 1 : 15 и добавлением в приготовленный раствор концентрированного раствора Ликонда 61В (10 % от объема Ликонда 61А). Процесс окрашивания осуществляется при комнатной температуре в течение 1—5 мин.

Для получения черных покрытий на цинке, цинкалюминиевых сплавах и цинковых покрытиях рекомендуется электрохимическое оксидирование в щелочном электролите 5 (см. табл. 12.1), содержащем едкий натр и бихромат калия или натрия.

Химическое окрашивание цинковых покрытий происходит при обработке в растворе 6 (см. табл. 12.1), содержащем соли никеля, цинка и свинца.

Распространенными методами нанесения черных покрытий на цинк и его сплавы является химическая или электрохимическая обработка в растворах, содержащих молибдат аммония. Напри-

мер, для химического окрашивания деталей фурнитуры из цинкового сплава в черный и коричневый цвета рекомендуется обработка в растворе:

Состав, г/л:	
молибдат аммония	20
ацетат натрия	20
Режим окрашивания:	
температура, °С	50—60
время, мин	2—3

Катодная обработка деталей в растворе того же состава или с заменой ацетата натрия на хлорид аммония при плотности 0,1—0,5 А/дм² в течение 1—2 мин позволяет получать блестящие черные покрытия.

Окрашивание алюминия и его сплавов в черный цвет обычно производят путем анодного окисления и последующего наполнения оксидной пленки красителями, реже — непосредственно в процессе анодного окисления.

Чернение алюминия и его сплавов производят в растворах 7, 8 (табл. 12.1). Растворы готовят последовательным растворением всех компонентов в воде. Черное покрытие, полученное химическим методом, имеет толщину 2—3 мкм, а электрохимическим 2—6 мкм. Покрытия хорошо сцеплены с основным металлом, не изменяют цвет при кипячении в воде, в слабых растворах кислот и щелочей. Покрытия термостойки до 380 °С, коэффициент отражения 93—95 %. Оба раствора позволяют одновременно обрабатывать группу цветных металлов (цинк, олово, серебро, хром и др.).

К универсальным методам окрашивания в черный цвет относятся процессы нанесения черных металлических покрытий (никеля, хрома, цинка) при катодной обработке в соответствующих электролитах.

Черные никелевые покрытия наносят из электролитов, содержащих соли никеля и цинка с добавками роданидов. Электролиты нуждаются в частой корректировке, а режимы — в строгом соблюдении оптимальных значений.

Черный никель можно непосредственно осаждать на никель, медь и ее сплавы, цинк и его сплавы. Стальные или алюминиевые детали перед отделкой предварительно никелируют или цинкуют. Нанесение черного никеля производят как на подвесочных приспособлениях в стационарных ваннах, так и насыпью.

Покрытия черным хромом наносят из электролитов на основе хромового ангидрида с добавками фторидов, оксалатов и других солей [12.4].

Для осаждения черного цинкового покрытия на алюминиевые сплавы и другие металлы и металлические покрытия применяют электролит, содержащий сульфат цинка (130—220 г/л) и специальную добавку (4—8 г/л) [12.5]. Покрытия, получаемые из электролита при катодной плотности тока 6 А/дм² (в отсутствие нагревания и перемешивания), пластичны, хорошо сцеплены с основным

металлом, обладают глубоким черным цветом и имеют высокую коррозионную стойкость. В этом же электролите при катодной плотности тока до 1 А/дм^2 осаждают светлые блестящие цинковые покрытия.

Процессы окрашивания металлов и металлических покрытий в черный цвет широко применяют для декоративной отделки деталей с рельефной поверхностью под «старое серебро» (черненное серебро), «старую медь» или «бронзу». Сущность процесса состоит в том, что после окрашивания производится частичное удаление окрашенного слоя таким образом, чтобы поверхность приобрела переходные оттенки от серебристо-белого, медного или бронзового до черного. В зависимости от требований переход может быть плавным или резким. Плавный переход достигается главным образом при отделке насыпью нерельефных поверхностей, резкий — при отделке поверхностей, имеющих углубления с четкими границами. Избирательное удаление окрашенного слоя производят механическим полированием или крацеванием, протиркой поверхности войлоком с абразивным порошком или мокрой галтовкой в барабане.

Одним из универсальных методов декоративной цветовой отделки металлов и металлических покрытий является получение прозрачно-окрашенных лаковых пленок. Сущность метода заключается в нанесении на металлическую поверхность прозрачных лаковых пленок, отверждении их и окрашивании при определенных режимах в водных растворах дисперсных красителей. Этот метод наиболее целесообразен для декоративной отделки деталей с блестящей гладкой поверхностью [12.6].

12.2. ТОНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Тонирование является одним из наиболее распространенных способов получения ярких цветных пленок на поверхности металлов и металлических покрытий, применяемых для декоративной отделки бытовых электроосветительных приборов, металлофурнитуры, циферблатов часов, деталей приборов, сувенирных изделий и др. [12.2—12.6].

Химический способ тонирования медных и никелевых покрытий реализуется при обработке в растворах 9, 10 (см. табл. 12.1), содержащих тиосульфат натрия и соль свинца или меди.

Электрохимическое тонирование медных и никелевых покрытий проводится в электролите никелирования с серусодержащими добавками 11 или в щелочном электролите меднения 12.

При тонировании цвет поверхности деталей изменяется в зависимости от толщины формирующегося покрытия. При этом для каждого способа тонирования имеются определенные диапазоны наиболее воспроизводимой цветовой гаммы. Так, при химическом тонировании наиболее воспроизводимыми являются коричневый,

фиолетовый и синие цвета. При электрохимическом тонировании в медьсодержащем электролите — желтый цвет различных оттенков.

Тонированию подвергают детали из меди и ее сплавов, медные, оловянные и никелевые покрытия. Тонкие пленки, образующиеся при тонировании (до 0,5 мкм), полностью воспроизводят фактуру обрабатываемой поверхности. Тонируют в основном гладкие блестящие поверхности. Интересные декоративные эффекты достигаются при тонировании поверхностей с фактурным рисунком, полученным, например, алмазным фрезерованием или выявленной текстурой (кристаллит).

Следует отметить, что необходимым условием получения высококачественной отделки при тонировании является тщательная предварительная обработка поверхности (обезжиривание, активация и др.). Лучшие результаты получают при тонировании свежесаженных гальванических покрытий.

Растворы готовят на дистиллированной воде или конденсате, приливая к раствору тиосульфата натрия раствор соли меди или свинца. К полученной смеси при перемешивании добавляют раствор лимонной кислоты или сегнетовой соли, доводят водой до рабочего уровня, тщательно перемешивают и дают отстояться в течение 1—2 сут.

Время химического тонирования зависит от целого ряда факторов: необходимого цвета поверхности, качества гальванического покрытия, температуры и значения pH раствора, его выработки и др.

Тонирование в растворе 10, содержащем одновременно соли меди и свинца, при комнатной температуре позволяет получить следующую цветовую гамму: желтый (5 мин), коричневый (7 мин), красный (10 мин), фиолетовый (13 мин), синий (17 мин), зеленый (20 мин). Повышение кислотности и температуры раствора приводит к ускорению процесса тонирования. При температуре ниже 18 °C пленки растут медленно и неравномерно, при температуре выше 25 °C на поверхности появляются пятна и разнотонность. Причиной точечной пятнистости может быть также пористость никелевого или медного слоя, поэтому толщина последних должна быть не менее 6 и 10 мкм соответственно.

Тонирование химическим методом не требует обязательного монтажа деталей на приспособления и может производиться насыпью на сетках из латуни или коррозионностойкой стали.

Расширения цветовой гаммы и ускорения процесса тонирования можно достигнуть при использовании контактирующего металла с более положительным электрохимическим потенциалом, чем у тонируемого металла. Например, для тонирования изделий из коррозионностойкой стали применяют подвески из медной или латунной проволоки при соотношении величин поверхности подвески и обрабатываемых деталей 1 : (100 ÷ 500).

Электрохимический метод тонирования отличается более широкой, чем химический, цветовой гаммой и лучшей воспроизводимостью цветов. В электролите 11 (см. табл. 12.1) наиболее точно воспроизводимыми являются золотисто-коричневый, синий и серый цвета. Получаемое покрытие толщиной около 0,4 мкм обладает высокой светостойкостью. В качестве серусодержащих добавок, кроме роданидов щелочных металлов, можно использовать тиомочевину, тиосульфат натрия и другие соединения.

Электрохимическое тонирование меди, медных, никелевых и оловянных покрытий в электролитах 12, 13 (см. табл. 12.1), содержащих комплексные соединения меди в щелочной среде, получило особенно широкое применение для отделки деталей под золото. Электролиты готовят путем постепенного прибавления раствора сульфата меди к раствору комплексообразующего вещества при тщательном перемешивании. Кроме комплексообразователей, указанных в таблице, используют также глицерин, щавелевую кислоту и ее соли, пиродифосфаты калия или натрия и др.

Свежеприготовленный электролит прорабатывают под током в течение 24—48 ч. При ведении процесса следят, чтобы напряжение и плотность тока не превышали оптимальных значений, так как это приводит к быстрой сменяемости цветов и затрудняет получение однотонного покрытия. Для получения последнего важное значение имеет также жесткий контакт деталей с приспособлением.

Электролит, содержащий сахар, обеспечивает получение устойчивых желто-оранжевых цветов. В электролите с тартратом калия наиболее устойчивыми и воспроизводимыми цветами являются желтый, коричневый, серый и зеленый.

С целью повышения стабильности при тонировании в электролите с тартратом калия рекомендуется после тонирования промыть детали и подвергнуть восстановительной катодной обработке при плотности тока 0,5—0,7 А/дм² в течение 10—15 с в электролите, содержащем едкий натр 30—40 г/л. Затем, после промывки, следует вновь тонировать детали до получения необходимого цвета покрытия.

Тонирование никелевых и оловянных покрытий возможно при последовательном соблюдении следующего токового режима. Сначала обработку ведут при плотности тока 0,2—0,3 А/дм² в течение 1 мин. В этих условиях осаждается тонкий слой меди. Затем плотность тока снижают до 0,01—0,02 А/дм² и продолжают процесс до получения нужного цвета.

Для нанесения однотонных, без пятен, покрытий при любых методах тонирования очень важна тщательная промывка деталей и сушка. Промывку деталей целесообразно проводить проточной водой в ваннах каскадного типа. Для окончательной промывки необходимо использовать дистиллированную или обессоленную воду. Добавка в промывную воду небольшого количества поверхностно-активных веществ облегчает стекание воды и уменьшает

возможность образования на поверхности изделий пятен от солей жесткости. Сушку тщательно промытых деталей производят обдувкой горячим воздухом, в сушильном шкафу или с помощью центрифуги.

При всех методах тонирования завершающей операцией является нанесение защитного лакового слоя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 12.1. *Одноралов Н. В.* Декоративная отделка скульптур и художественных изделий из металла. М.: Искусство, 1954. 227 с.
- 12.2. Справочное руководство по гальванотехнике: Пер. с нем. М.: Металлургия. 1972. Ч. 3. 423 с.
- 12.3. *Ямпольский А. М., Ильин В. А.* Краткий справочник гальванотехника. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение, 1981. 269 с.
- 12.4. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
- 12.5. *Кочман Э. Д., Нагорный А. М.*//Методы нанесения покрытий на легкие металлы и легированные стали. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1978. С. 49.
- 12.6. *Эйчис А. П.* Металлолаковые покрытия. Киев: Техника, 1975. 167 с.

13



ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОЛАКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Текстурированные металлолаковые покрытия (ТМП) представляют собой фактурные или цветковые изображения или узоры на металлической основе, защищенные прозрачной лаковой пленкой.

Защитные свойства ТМП в значительной степени определяет стойкость покровной лаковой пленки. Эти покрытия следует применять для деталей, не подвергающихся истирающим нагрузкам, например для декорирования приборов и аппаратов, электроосветительной арматуры, спортивных кубков и т. п. [13.1].

Наличие фактурных или цветковых узоров в определенной мере маскирует мелкие дефекты поверхности основы, снижая требования к механической подготовке.

В качестве основы для ТМП используют такие металлы и металлопокрытия, как цинк, медь и их сплавы, которые без дополнительной защиты не могут сохранять заданные декоративные свойства.

Существуют два основных способа получения ТМП. Для первого характерно образование кристаллического узора (кристаллит, искрит), для второго нанесение регулярного или нерегулярного цветового и фактурного рисунка методом избирательной химической или электрохимической обработки (слоит, текстурит, хром-агат) [13.2].

13.1. КРИСТАЛЛИТ

Сущность получения кристаллита (рис. 13.1), напоминающего ледяные узоры на стекле, состоит в следующем. На подготовленную по обычной схеме поверхность металлических деталей электролитически наносят слой олова толщиной 3—4 мкм из стандартного сульфатного электролита. После промывки и сушки луженые детали подвергают термообработке (оплавлению) в электрической печи при 300—350 °С. Время оплавления зависит от массы деталей; обработку заканчивают при появлении на покрытии тонкой пленки оксидов.

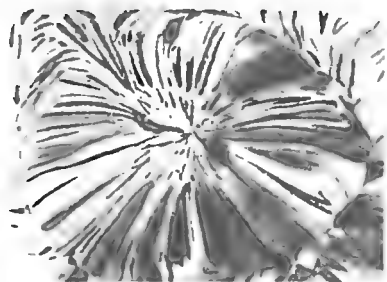


Рис. 13.1. Кристаллит с искусственным центром кристаллизации

Узор, образованный в пленке, не виден; он выявляется только после повторного лужения в сульфатном электролите, содержащем не более 1 г/л клея и 3 г/л фенола, при плотности тока 0,1—0,2 А/дм² в течение 15—20 мин.

Декоративные особенности кристаллического узора определяют скорость и направление отвода тепла во время затвердевания расплавленной пленки олова, а также природа металла основы. При прочих равных условиях, например, на алюминии и стали образуется крупный узор, на никеле — средний, на меди и цинке — мелкий. Эти особенности дают возможность в широких пределах варьировать величину и композицию кристаллического узора, получать искусственные центры кристаллизации, контурные изображения и т. п.

Принцип проявления узора основан на том, что повторное электроосаждение олова начинается с наиболее активных участков, которыми являются границы отдельных кристаллообразований. Практически на процесс кристаллизации можно влиять, изменяя скорость затвердевания оловянной пленки: обдуванием деталей воздухом, набрызгиванием капель холодной воды и т. п. Кроме того, локального измельчения узора на алюминиевых или стальных деталях можно достигнуть смачиванием отдельных мест поверхности перед оплавлением 0,1—0,5 %-ным раствором сульфата меди, растворенным в равной по объему смеси воды и глицерина.

В табл. 13.1 приведены возможные дефекты кристаллического узора и указаны причины их возникновения.

Интересный фактурно-цветовой эффект на свежепроявленном кристаллическом узоре можно получить, подвергая его электрохимическому интерференционному тонированию в растворе тетрабората меди по режимам, приведенным в разделе 12.

Дефект покрытия	Причина
Узор кристаллита при повторном лужении не проявляется	Слой металла после первого лужения менее 2—3 мкм; температура оплавления при длительной выдержке в печи превышала 350 °С
На поверхности узора наплывы олова	Слой металла после первого лужения более 5 мкм
Узор кристаллита после проявления завуалирован	Катодная плотность тока при проявлении более 0,3 А/дм ² ; не выдержан временной режим проявления; велика концентрация ПАВ (клея, фенола и т. п.) в ванне проявления
Узор мелкий, некрасивый	Велика скорость охлаждения после оплавления; ванна лужения загрязнена ионами меди

13.2. ИСКРИТ

Разновидностью покрытий, текстурированных макрокристаллическим узором, является искрит (рис. 13.2). Получение искрита основано на эффекте собирательной рекристаллизации деформированного алюминия. Сущность собирательной рекристаллизации заключается в стремлении деформированного металла под влиянием отжига уменьшить напряженность, полученную в процессе холодной обработки (вальцовки, штамповки и т. п.). При этом происходит укрупнение зерен кристаллов до размеров, образующих декоративный кристаллический узор, напоминающий иней.

Получение искрита, не считая защитного лакирования, состоит из трех операций:

- создание напряжений в металле; выполняется обычно во время изготовления деталей вырубкой, штамповкой или выдавливанием;

- отжиг заготовок или деталей при температуре 550—600 °С;

- проявление кристаллического узора; осуществляется в растворе травления при 20—30 °С в течение 5—10 мин, содержащем соляную кислоту, воду, азотную кислоту (в объемном соотношении 6 : 6 : 1) и 2—3 г/л фторида натрия.

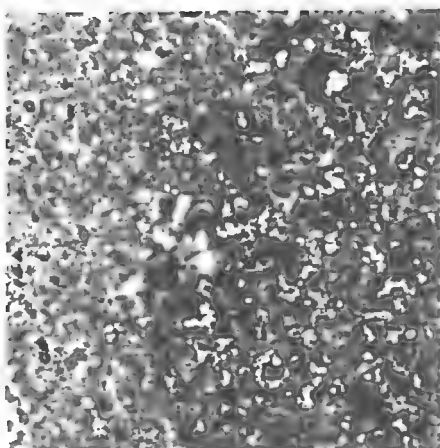


Рис. 13.2. Искрит

Режимы второй операции (температура, время) не могут быть рекомендованы однозначно. В каждом конкретном случае режим подбирают экспериментально с учетом следующих правил рекристаллизации:

— величина рекристаллизованного зерна тем больше и температура рекристаллизации тем выше, чем меньше степень деформации металла;

— величина рекристаллизованного зерна при прочих равных условиях возрастает с увеличением времени обработки, температуры отжига и степени чистоты алюминия.

Необходимо также учитывать, что при отжиге существенно снижаются прочностные свойства металла, полученные в процессе холодной деформации. Применение искрита поэтому рекомендуется для деталей, не подвергающихся механическим нагрузкам.

При получении текстуры искрита возможны следующие наиболее типичные дефекты: слишком мелкий или очень крупный кристаллический узор, не обладающий декоративным эффектом, и тусклая невыразительная кристаллическая структура. В первом случае причиной является неправильный временной и температурный режимы отжига, во втором — завышенная температура процесса или неправильно выбранная продолжительность травления.

13.3. СЛОИТ

Принцип получения слоистых (полосчатых) покрытий основан на избирательной электрохимической обработке металлопокрытий при дискретном прохождении деталей через относительно тонкий слой водного раствора электролита, находящийся на поверхности тяжелой, не смешивающейся с ним инертной жидкости (рис. 13.3, 13.4).

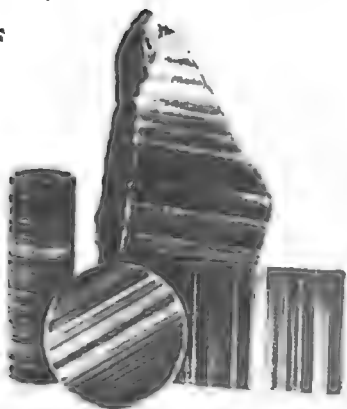
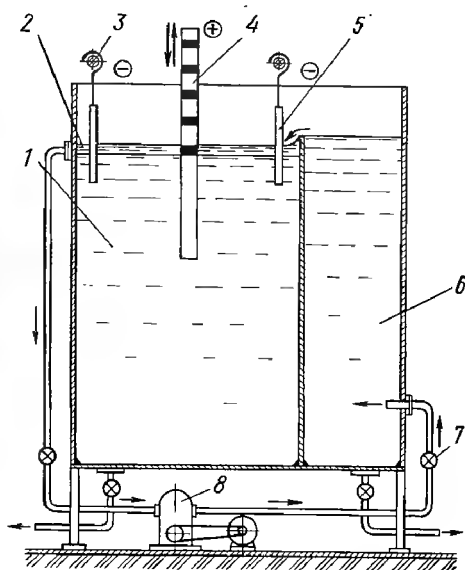


Рис. 13.3. Узор цинкслоита на фоне полосчатого мрамора

Рис. 13.4. Схема ванны для получения слоита:

1 — инертная жидкость — перхлорэтилен; 2 — электролит; 3 — штапга; 4 — анод (деталь); 5 — катод; 6 — электролит; 7 — вентиль с обратным клапаном; 8 — насос с фильтром



Композиция слоистого узора — ширина и частота полос, степень их цветовой или фактурной контрастности по отношению к фону — варьируется изменением режима дискретного перемещения деталей (шага и времени выдержки в слое электролита), толщины слоя электролита и скорости электрохимической реакции. Этим способом на цинковых, медных и других покрытиях можно получать разнообразные цветковые или фактурные композиции слоистого узора.

Получение покрытий типа слоит рекомендуется для деталей хорошо обтекаемой формы. Детали не должны иметь мест, стимулирующих капиллярное поднятие жидкости, а также полостей, в которых эта жидкость может задерживаться при извлечении деталей из ванны. В качестве примера в табл. 13.2 приведены технологические варианты получения слоистого узора на цинке (получение цинкослоита).

13.4. ТЕКСТУРИТ

Способ получения текстурных композиций с нерегулярным узором основан на поверхностных явлениях на границе раздела двух жидкостей, обладающих ограниченной взаимной растворимостью.

Сущность его состоит в том, что некоторые спирты, например амиловый, на поверхности воды имеют вначале положительный коэффициент растекания, а после взаимного насыщения границы раздела приобретают отрицательный коэффициент растекания.

Если амиловый спирт ввести в толуольный раствор канифоли и влажную после промывки поверхность гальванопокрытия смочить этим раствором, то произойдет самопроизвольный разрыв канифольной пленки с образованием нерегулярного узора. Такой узор после испарения летучей части раствора и воды фиксируется на обрабатываемой поверхности.

Детали с высохшим узором подвергают химической или электрохимической обработке. При этом пробельные места приобретают цветовую или фактурную характеристику, отличающуюся от участков, занятых канифольной пленкой. После удаления канифольной пленки в щелочном омыляющем растворе полученный узор текстуры защищается прозрачной лаковой пленкой (рис. 13.5). В табл. 13.3 приведены некоторые варианты получения текстурита на свежоцинкованных деталях.

13.5. ХРОМАГАТ

Покрывание хромагат напоминает полированный агат или нефрит (рис. 13.6). Узор образуется при хромировании полированной поверхности металла в электролите, содержащем 300—400 г/л хромового ангидрида, 5—10 г/л ацетата бария, 2—5 г/л ацетата цинка и 4—8 г/л ацетата кальция, при температуре 20—40 °С и катодной плотности тока от 30 до 100 А/дм². В течение 10—20 мин

ВАРИАНТЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОГО УЗОРА НА ЦИНКОВОМ ПОКРЫТИИ

Наименование операции	Электролит		Режим обработки			Примечание
	компоненты	концентрация, г/л	температура, °C	плотность тока, А/дм²	продолжительность, мин	
Цветовой вариант						
Электролитическое цинкование	Любой электролит цинкования		15—25	0,5—1,5	30—40	Толщина слоя цинка 6—9 мкм
Текстурирование в слое электролита (после промывки и сушки оцинкованных деталей)	1. Натр едкий Бихромат калия	100 10	15—25	3—10	0,1—0,2	Щелочной электролит обладает лучшей раскисляющей способностью, но дает размытый узор текстуры Кислый электролит обладает худшей раскисляющей способностью, но позволяет получить четкие границы слоистого узора; обработка анодная
	2. Бихромат калия Серная кислота ПАВ типа «Прогресс»	150 5,0 0,01	15—20	3—15	0,2—0,4	
Фактурный вариант						
Электролитическое цинкование	Электролит блестящего цинкования		15—25	1—2	30—40	Можно применять электролит матового цинкования с последующим химическим полированием
Текстурирование в слое электролита (после промывки и сушки деталей)	Электролит матового цинкования		15—25	3—5	0,5—1	Фактурный узор получается вследствие сочетания блестящих и матовых полос

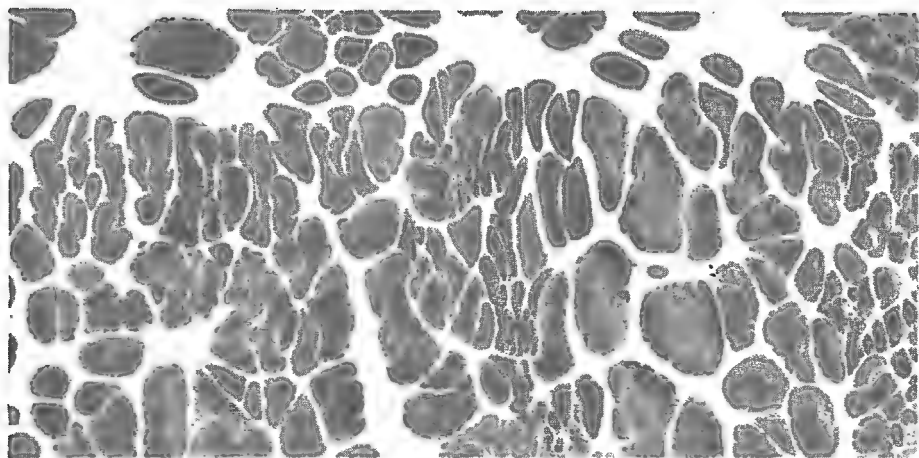


Рис. 13.5. Текстурит

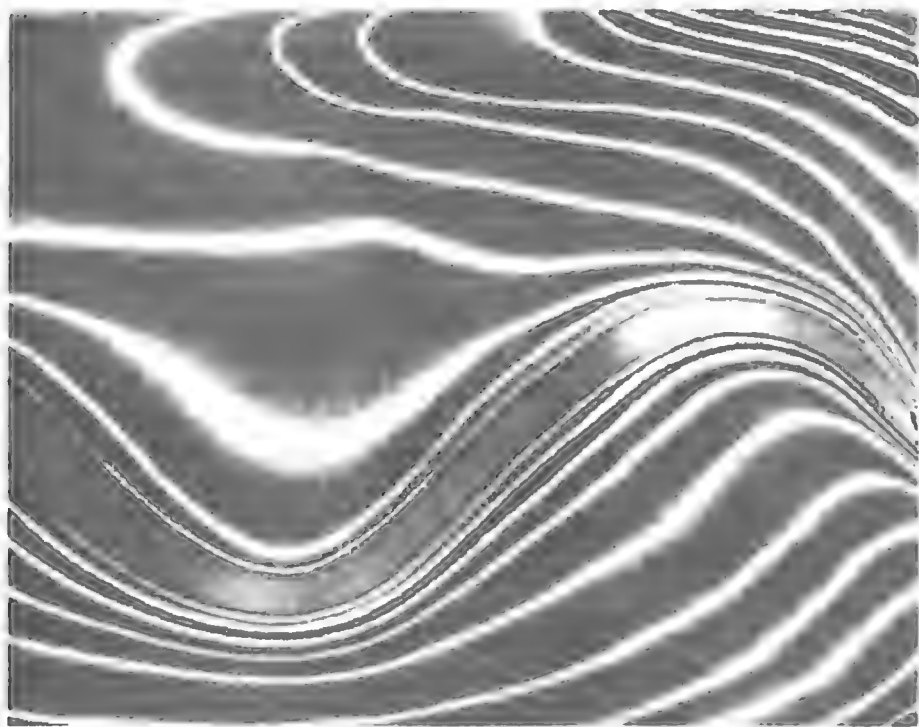


Рис. 13.6. Хромагат

ВАРИАНТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТУРЫ НА ЦИНКОВОМ ПОКРЫТИИ

Операция	Состав раствора	Концентрация, г/л	Режим обработки			Примечание
			температура, °С	время, мин	плотность тока, А/дм ²	
Электролитическое цинкование	Любой электролит матового цинкования	—	15—25	20—40	0,5—1,5	Толщина слоя цинка 6—9 мкм
Промывка	Проточная вода	—	15—25	1—2	—	—
Обработка в желатиновом растворе	Желатин	3	15—25	0,5—1	—	Допускается замена желатина мездровым клеем
Текстурирование	Толуол	50 *	15—25	0,5—1	—	При медленном извлечении деталей из раствора образуется мелкий узор, при быстром — крупный
	Канифоль	40 *				
	Амилловый спирт	10 *				
Сушка	Теплый воздух	—	50—60	3—5	—	—
Обработка пробельных участков узора	1. Молибдат аммония	20	15—25	5—6	0,1—0,15	Пример получения цветного текстури
	Сульфат аммония	10				
	2. Хромовый ангидрид	250	15—25	0,2—0,4		Пример получения фактурного текстури за счет сочетания матовых
	Азотная кислота	150				
	Серная кислота	10				
Промывка	Проточная вода	—	15—25	1—2	—	—
Снятие (омыление) канифольного узора	Едкий натр	10	80—90	2—3	—	В качестве ПАВ можно использовать синтанолы, сульфаты и др.
	ПАВ	1	—	—	—	
Промывка	Проточная вода	—	50—60	1—2	—	—
Сушка	Теплый воздух	—	60—70	3—5	—	—

* Массовая доля компонентов в процентах.

образуется узор хромагата, состоящий из сложного рисунка светло-серых полос на темно-синем фоне. Наибольшую выразительность текстура хромагата приобретает после лакирования.

Механизм возникновения узора изучен мало; предполагается, что образование полос связано со спецификой формирования силового поля у катодной поверхности в процессе соосаждения хрома и щелочно-земельных металлов.

13.6. ЗАЩИТНОЕ ЛАКИРОВАНИЕ

Завершающей операцией при получении текстурированных покрытий является защитное лакирование. Выбор оптимальных полимерных композиций и способов их нанесения представляет важный, а иногда решающий фактор для получения высокодекоративных и надежных в эксплуатации металлолаковых покрытий. При выборе конкретных лаков необходимо учитывать их оптические и защитные свойства.

К оптическим показателям относятся прозрачность, бесцветность и блеск; к защитным — адгезия, механическая и химическая стойкость лаковых пленок.

Перечисленным требованиям в большей или меньшей степени соответствует большинство лаков на основе аминформальдегидных, эфирцеллюлозных, поливинилацетатных и, особенно, полиакриловых пленкообразователей.

Для защитного лакирования пригодны как термореактивные, так и термопластичные лаковые композиции. Однако данные по эксплуатации, в частности, кристаллитовых покрытий подтверждают преимущество лаков горячего отверждения.

Для лакирования деталей сложной, хорошо обтекаемой формы экономически целесообразен способ окунания в лаковый раствор, с последующим медленным (порядка 100 мм/мин) извлечением.

Более универсальным, пригодным для лакирования деталей сложного профиля является способ распыления, хотя производительность его ниже, а удельный расход материалов больше, чем при лакировании окунанием.

Свободным от недостатков традиционных методов лакирования является способ электрофоретического осаждения лаковых пленок из водных растворов ионогенных смол. Он дает возможность совершенствования получения металлолаковых покрытий и, в частности, осуществления непрерывного процесса получения текстурированных покрытий на поточных механизированных и автоматизированных линиях. Сущность этого способа лакирования применительно к текстурированным покрытиям состоит в следующем.

Если между изделием, соединенным с положительным полюсом источника постоянного тока, и вспомогательным электродом, погруженными в водный раствор электролита, создать опреде-

ленную разность потенциалов, то полианионы смолы будут двигаться к аноду и коагулировать на его поверхности в виде нерастворимой в воде полимерной пленки. Коагуляция в зависимости от природы анодной поверхности может протекать по кислотному, солевому или смешанному механизму, обусловленному степенью анодной пассивности металла и оксида, создающих композицию текстурного узора.

Применение электрофоретического лакирования текстур возможно, если коагуляция протекает в основном по кислотному механизму. При солевом механизме коагуляции теряются декоративные свойства узора из-за частичного растворения металла или оксида, создающего узор текстуры. Практически все текстуры, сформированные в кислой среде, пригодны для электрофоретического лакирования. Например, узор цинкослоита, полученный

ТАБЛИЦА 13.4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ЭЛЕКТРОЛАКИРОВАНИЯ ТЕКСТУРИТА

Наименование операции	Раствор		Технологический режим			Примечание
	компоненты	концентрация, г/л	температура, °C	время, мин	напряжение постоянного тока, В	
Промывка в непроточной воде	Дистиллированная вода или котельный конденсат	—	15—25	1—2	—	—
Электрофоретическое лакирование	Смола ВАМС	80—100	15—25	2—3	80—100	Можно применять и другие водорастворимые ионогенные смоляные композиции, дающие прозрачные пленки
Промывка в проточной воде	Водопроточная вода	—	15—25	2—3	—	
Промывка в непроточной воде	ПАВ ОС-20 или НП-3	0,1	15—25	2—3	—	Эта операция предотвращает возникновение дефектов на пленке при последующей сушке и термообработке пленки
Сушка	Теплый воздух	—	70—80	3—5	—	
Термообработка (полимеризация) лаковой пленки	Горячий воздух	—	220—250	20—30	—	Время полимеризации колеблется в зависимости от массы деталей

в кислом электролите оксидирования, при электрофоретическом лакировании не изменяется, а в щелочном заметно разрушается.

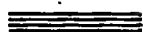
Солевой механизм доминирует при коагуляции на меди, ее сплавах и оксидах. На благородных металлах, алюминии, никеле, хrome, олове, пассивированном цинке полимерные анноны коагулируют по кислому механизму, почти не изменяя фактуры и цвета исходной поверхности.

В качестве типового примера ниже приведен процесс электрофоретического лакирования непосредственно после получения текстуры и промывки изделий в проточной воде (табл. 13.4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 13.1. Эйчис А. П. Покрытие и техническая эстетика. Киев: Техніка, 1971. 248 с.
13.2. Эйчис А. П. Металлолаковые покрытия. Киев: Техніка. 1975. 167 с.

14

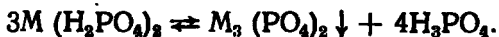
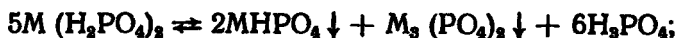


НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ (ФОСФАТИРОВАНИЕ И ОКСИДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ)

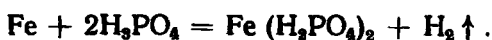
Покрытия, состоящие из неорганических соединений металлов, называются неметаллическими неорганическими покрытиями. Получают эти покрытия в растворах электролитов химическим или электрохимическим методом.

14.1. ХИМИЧЕСКОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ

Химическому фосфатированию подвергают низколегированные стали, алюминиевые, магниевые сплавы, цинковые и кадмиевые покрытия. В процессе химического фосфатирования протекает гидролиз монофосфатов металлов, в результате чего устанавливается равновесие между двух- и трехзамещенными фосфатами металлов и ортофосфорной кислотой:



Здесь М — Fe, Мп, Zn, Ва, Са и др. Образующаяся при этом свободная ортофосфорная кислота в процессе фосфатирования взаимодействует с основным металлом, например со сталью, по реакции



Равновесие при этом смещается в сторону образования труднорастворимых соединений, которые являются основной составной частью образующихся фосфатных пленок.

На качество фосфатных пленок оказывают влияние концентрации монофосфатов, природа катионов, окислителей, общая K_0 и свободная K_0 кислотность. Для ускорения процесса фосфатирования в раствор вводят окислители NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- и др. При введении в кислый раствор монофосфата металлов окислителей, например аннонов NO_3^- , усиливается скорость катодного процесса



В результате формирования фосфатной пленки резко уменьшается.

Одновременно с процессом образования фосфатной пленки происходит растворение металла. Это приводит к образованию пористости фосфатной пленки. Фосфатирование широко используют для получения подслоя для лакокрасочных покрытий. Фосфатные пленки повышают адгезию лакокрасочных покрытий. Защитные свойства системы фосфатная пленка — лакокрасочное покрытие гораздо выше, чем сумма защитных свойств отдельно фосфатного и лакокрасочного покрытия.

Структура фосфатной пленки определяет ее пористость, маслоемкость, антифрикционные и диэлектрические свойства. Фосфатные пленки увеличивают маслоемкость поверхности в два раза. Наличие на поверхности металла фосфатных пленок, наполненных маслами, мылом, парафином и т. п., резко снижает коэффициент трения, что положительно сказывается при волочении проволоки, холодной прокатке и штамповке изделий.

Фосфатные пленки обладают диэлектрическими свойствами. Это позволяет использовать фосфатирование для получения электроизоляционного слоя на деталях трансформаторов, генераторов, магнитных сердечников и т. п. Пропитка фосфатных пленок масляными и бакелитовыми лаками значительно повышает пробивное напряжение. Фосфатные пленки не смачиваются расплавленными металлами (олово, свинец, цинк).

Фосфатирование проводят в стационарных ваннах (окунанием) и в струйных камерах (распылением). Конструкция стационарных ванн для фосфатирования должна обеспечивать необходимую температуру раствора без взмучивания находящегося на дне осадка, избыток следует периодически удалять. Для этого дно ванны делают наклонным, а греющие змеевики монтируют у боковых стенок ванны, отступая от дна на 200—300 мм.

Основными узлами установки для струйного фосфатирования являются ванна с фосфатирующим раствором, нагреватель, распылительное устройство для подачи раствора.

Оборудование, контактирующее с фосфатирующим раствором, рекомендуется изготавливать из коррозионностойкой стали.

14.1.1. ХИМИЧЕСКОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ СТАЛИ

Фосфатирование на основе препарата Мажеф

Основными компонентами ванн являются монофосфат марганца (II) и монофосфат железа (II), смесь которых называется препаратом Мажеф. В табл. 14.1 приведен состав ванны Мажеф.

ТАБЛИЦА 14.1

СОСТАВ ВАНН ФОСФАТИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПРЕПАРАТА МАЖЕФ

Состав ванны в режим работы	Содержание, г/л	
	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
препарат Мажеф	30—33	30—40
нитрат цинка	—	50—60
K ₀ , точки *	28—30	28—30
K _c , точки *	3—4	3—4
Режим работы:		
температура, °C	96—98	96—98
продолжительность, мин	80—90	10—15

* Оптимальное соотношение между общей и свободной кислотностью ванн
K₀ : K_c = 7÷8.

Снижение температуры удлиняет процесс фосфатирования. Повышение K₀ также увеличивает время фосфатирования.

В растворе монофосфата марганца и железа образуются труднорастворимые фосфаты MnHPO₄, Mn₃(PO₄)₂, FeHPO₄, Fe₃(PO₄)₂; в присутствии окислителей образуются MnHPO₄, Mn₃(PO₄)₂, FePO₄.

Ванну готовят следующим образом: рассчитанное количество препарата Мажеф загружают в ванну с водой, доводят ее до кипения, после чего выключают подогрев и дают осесть взмученному осадку; затем растворяют нитрат цинка, доводят температуру до 96—98 °C, после чего ванна готова к работе.

Фосфатирование в цинкфосфатной ванне

В растворе монофосфата цинка устанавливается равновесие



При взаимодействии стали с ортофосфорной кислотой равновесие смещается в сторону образования труднорастворимого трехзамещенного фосфата цинка Zn₃(PO₄)₂.

Для ускорения процесса фосфатирования в раствор вводят нитрат цинка, который участвует в катодном процессе и окисляет Fe²⁺ до Fe³⁺. Благодаря этому в фосфатирующем растворе минимальная концентрация Fe(H₂PO₄)₂.

Для составления ванны фосфатирования в отдельной посуде готовят концентрат А следующего состава, г:

Ортофосфорная кислота	140—150
Монофосфат цинка	370—380
Нитрат цинка	550—560
Вода	490—500

Цинкфосфатную ванну составляют из расчета: 9 частей (по объему) концентрата А растворяют в 91 частях воды. При составлении цинкфосфатной ванны рекомендуется применять конденсат или водопроводную воду с невысокой жесткостью.

Раствор цинкфосфатной ванны:

Состав, г/л:	
монофосфат цинка	33—35
нитрат цинка	50—55
ортофосфорная кислота	13—14
K_0 , точки	60—80
K_c , точки	12—16
Режим обработки:	
температура, °C	92—98
время, мин	10—15

При недостатке свободной кислотности K_c усиливается шламообразование и снижаются защитные свойства фосфатных пленок. Избыток свободной кислотности K_c вызывает уменьшение скорости фосфатирования и приводит к образованию рыхлой пленки с низкими защитными свойствами.

При общей кислотности K_0 , меньшей 60 точек, производят корректировку концентратом Б следующего состава, г:

Монофосфат цинка	460—470
Нитрат цинка	470—480
Ортофосфорная кислота	210—220
Вода	520—530

Корректировка цинкфосфатной ванны заключается в том, что на каждую недостающую точку на 100 л фосфатирующего раствора добавляют 108 мл раствора концентрата Б.

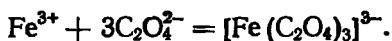
При фосфатировании в цинкфосфатной ванне при 92—98 °C в течение 10—15 мин образуется пленка, состоящая из фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (гопсит) и $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (фосфиллит).

В настоящее время в нашей стране изготавливают фосфатирующие концентраты на основе монофосфата цинка. К ним относятся КФ-1, КФ-3, КФЭ-1, КФЭ-3 и др. Концентрат КФ-1 наносят способом распыления, а КФ-3, КФЭ-1, КФЭ-3 — окунающим.

При повышении эксплуатационной температуры фосфатированных изделий до 200—220 °C происходит отщепление двух молекул воды, в результате чего защитные свойства фосфатных пленок уменьшаются.

Для снятия свежесформированных продуктов коррозии стали в цинкфосфатный раствор вводятся оксалат-анионы $C_2O_4^{2-}$, которые

с трехзарядными катионами Fe^{3+} образуют растворимые комплексные соединения.



Происходит растворение свежееобразованных продуктов коррозии стали.

Состав фосфатирования для снятия свежееобразованных продуктов коррозии сталл:

Состав, г/л:	
монофосфат цинка	33—35
нитрат цинка	50—55
ортофосфорная кислота . . .	14—15
оксалат цинка	Избыток
Режим обработки:	
температура, °С	92—98
время, мин	15—30

Общая кислотность K_0 должна составлять 70—80 точек.

Оксалатом цинка насыщают фосфатирующий раствор, дополнительно вводя его в мешочках из капроновой ткани. В цинкфосфатной ванне при введении оксалата цинка удаляется свежееобразованная ржавчина, при этом образуется мелкокристаллическая пленка с удовлетворительными защитными свойствами: при неполном погружении в воду коррозия стали обнаруживается через трое суток.

Холодное фосфатирование

Константа равновесия реакции $3\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{H}_3\text{PO}_4$

$$K = [\text{H}_3\text{PO}_4]^4 / [\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^3$$

зависит от температуры: $K = 0,71$ при 98 °С; $K = 0,013$ при 25 °С. Отсюда следует, что при образовании фосфатной пленки необходимо увеличить рН раствора. Однако такое увеличение рН фосфатирующего раствора вызывает уменьшение скорости роста фосфатной пленки. Для увеличения скорости роста в фосфатирующий раствор вводят эффективные катодные деполяризаторы (нитриты, гипохлориты, пербораты и т. п.). Активаторами процесса холодного фосфатирования являются анионы F^- .

При приготовлении раствора для холодного фосфатирования в воде растворяют сначала препарат Мажеф, доводят раствор до кипения и затем, после отстаивания и охлаждения, добавляют нитрат цинка и нитрит натрия. Фторид натрия растворяют в отдельной посуде в кипящей воде. Холодное фосфатирование используется главным образом перед нанесением лакокрасочных покрытий. В табл. 14.2 приведены составы ванн холодного фосфатирования.

ТАБЛИЦА 14.2

СОСТАВЫ ВАНН ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Состав ванны и режим работы	Ванна		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
монофосфат цинка	60—75	—	—
нитрат цинка	75—100	35—40	50—60
препарат Мажеф	—	25—30	30—35
нитрит натрия	0,3—1,0	—	3—4
фторид натрия	—	5—10	—
К ₂ О, точки	75—95	60—70	60—70
Режим работы:			
температура, °С	15—30	15—30	15—30
время, мин	15—25	30—40	20—40

Оксидное фосфатирование

В цинкфосфатной ванне мелкокристаллические пленки на стальных деталях образуются только при обдувке чугуном, корундовым песком или при гидropескоструйной очистке.

Раствор для обработки шлифованных и полированных стальных деталей:

Состав, г/л:	
нитрат бария	30—40
монофосфат цинка	8—12
нитрат цинка	20—10
Режим обработки:	
температура, °С	80—85
время, мин	5—10

Образуются гладкие блестящие фосфатные покрытия от темно-серого до черного цвета. На сталях с мартенситной структурой образуется черная пленка.

Толщина фосфатных пленок, полученных при 85 °С в течение 10 мин, составляет 6 мкм. Для деталей с жесткими допусками оксидное фосфатирование можно производить при 73—78 °С в течение 3—5 мин. Коррозия фосфатных пленок, образующихся при 80—85 и 73—78 °С, при неполном погружении в воду наступает соответственно через 9—12 и 6 сут.

При оксидном фосфатировании на стали образуется труднорастворимый двухзамещенный фосфат бария BaHPO_4 . Эти пленки имеют высокую термостойкость.

Универсальная ванна фосфатирования (УВФ)

Универсальная ванна фосфатирования позволяет получать мелкокристаллические фосфатные пленки на шлифованных, полированных, стальных деталях, а также на деталях, подвергнутых пескоструйной обработке, и деталях, покрытых цинком и кадмием.

Универсальная ванна фосфатирования:

Состав, г/л:	
нитрат магния	50—70
монофосфат аммония	10—15
монофосфат цинка	10—15
«Прогресс»	4 мл/л
оксалат цинка	Избыток
Режим работы:	
температура, °C	75—85
время, мин	5—15

Защитные свойства фосфатных пленок на стали высокые: время до появления коррозии при неполном погружении в воду составляет 8—10 сут.

При фосфатировании в универсальной ванне при температуре 50—60 °C в течение 5—15 мин образуется пленка толщиной 2 мкм, на которой при неполном погружении в воду коррозия появляется через 6 сут.

При фосфатировании частично или полностью оцинкованных и кадмированных деталей необходимо ввести нитрат железа (III) в количестве 1,7—2,0 г/л и щавелевую кислоту 1,7—2,0 г/л. При этом образуется комплексный анион $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$. Образующиеся в течение 15 мин при 75—80 °C мелкокристаллические фосфатные пленки на цинке и кадмии обладают высокими защитными свойствами. При испытании в 3 %-ном растворе хлорида натрия, фосфатированного в универсальной ванне, и хромированного кадмия время до появления коррозии составило соответственно 110 и 40 сут. Защитные свойства фосфатных пленок на цинковом покрытии также выше, чем хроматных.

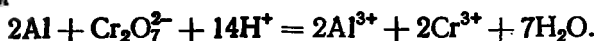
14.1.2. ХИМИЧЕСКОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ (Zn, Cd, Mg, Al)

Цинковые и кадмиевые покрытия рекомендуется фосфатировать в ванне универсального и оксидного фосфатирования. Рекомендуется также фосфатировать цинковые и кадмиевые покрытия в ваннах холодного фосфатирования (табл. 14.3).

Фосфатирование магния и его сплавов производится в растворах, содержащих монофосфаты бария и цинка, препарат Мажеф, нитрат цинка, фторид натрия, фторборат цинка и ортофосфорную кислоту (табл. 14.4).

Фосфатирование алюминия и его сплавов производится в растворах, содержащих ортофосфорную и плавиковую кислоты, хромовый ангидрид, фторид натрия (табл. 14.5).

При взаимодействии алюминия и его сплавов с указанными компонентами происходит окислительно-восстановительная реакция



В присутствии достаточного количества ортофосфорной кислоты эта реакция проходит до конца.

ТАБЛИЦА 14.3

**СОСТАВЫ ВАНН КОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ ЦИНКОВЫХ
И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Состав ванны и режим работы	Ванна	
	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
монофосфат цинка	60—76	—
препарат Мажеф	—	60—65
нитрат цинка	75—100	50—60
нитрит натрия	0,2—1,0	—
фторид аммония	—	8
оксид цинка	—	10—15
K ₂ O, точки	75—95	pH = 3,0÷3,2
Режим работы:		
температура, °C	15—30	15—30
время, мин	15—25	15—25

ТАБЛИЦА 14.4

СОСТАВЫ ВАНН ФОСФАТИРОВАНИЯ МАГНИЯ

Состав ванны и режим работы	Ванна			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав, г/л:				
монофосфат бария	—	—	40—70	—
монофосфат цинка	—	—	—	30—40
препарат Мажеф	27—32	—	—	—
фторид натрия	0,2—0,3	—	1—2	1,8—2,2
нитрат цинка	—	20—25	—	20—30
фторборат цинка	—	15—20	—	—
ортофосфорная кислота	—	15	5—10	—
Режим работы:				
температура, °C	96—98	75—85	96—98	15—30
время, мин	30—40	5—10	20—30	5—10

ТАБЛИЦА 14.5

СОСТАВЫ ВАНН ФОСФАТИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ *

Состав ванны и режим работы	Ванна		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
ортофосфорная кислота	50—60	40—50	40—60
хромовый ангидрид	7—8	4—7	5—10
плавиковая кислота (40 %-ная)	4—5	—	—
фторид натрия	—	5—7	3—5
Режим работы:			
температура, °C	15—30	15—30	15—30
время, мин	5—20	5—20	5—20

* Фосфатирование в указанных ваннах называется голубым фосфатированием.

Катионы Al^{3+} и Cr^{3+} с анионами PO_4^{3-} образуют труднорастворимые $CrPO_4$ (зеленого или фиолетового цвета) и $AlPO_4$.

Образующиеся на алюминии и его сплавах фосфатные пленки улучшают защитные свойства лакокрасочных покрытий и удлиняют срок их службы.

14.1.3. ПОВЫШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ ПЛЕНОК

Повышение защитных свойств фосфатных пленок осуществляется обработкой в растворах хрома (VI), промасливанием, гидрофобизированием и т. п. Для повышения защитных свойств пленок производится также обработка фосфатированных деталей в растворе бихромата калия (натрия) 50—80 г/л при температуре 50—80 °C в течение 5—10 мин.

Промасливание фосфатированных деталей обычно производят веретенным или авиационным маслом, нагретым до 100—110 °C. Используют также раствор масла в органическом растворителе или эмульсию при комнатной температуре.

Для повышения защитных свойств фосфатных пленок используется также гидрофобизирование, сущность которого состоит в получении на поверхности фосфатированных деталей тонкой водоотталкивающей (гидрофобной) пленки. Обычно для указанных целей применяют различные кремнийорганические соединения ГКЖ. К ним относятся метил- и этилгидрополисилоксаны ГКЖ-94М и ГКЖ-94. В табл. 14.6 приведены результаты испытаний фосфатированной стали после обработки в 10 %-ном растворе ГКЖ-94 и сушки при 110—130 °C в течение 1 ч.

ТАБЛИЦА 14.6
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ,
ФОСФАТИРОВАННОЙ В РАЗЛИЧНЫХ
РАСТВОРАХ

Фосфатирование	Время до появления коррозии стали (неполное погружение в воду), сут	
	без гидрофобизирования	после гидрофобизирования
Цинкфосфатное	4—5	~90
Оксидное	10	>90
Универсальное	10	>90

14.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ

В растворе монофосфатов металлов устанавливается равновесие между труднорастворимыми фосфатами и ортофосфорной кислотой. При катодной поляризации на катоде разряжаются H^+ , в результате чего рН прикатодного слоя увеличивается и создаются условия образования труднорастворимых фосфатов. Поэтому фосфатные пленки образуются и на металлах, которые не взаимодействуют с ортофосфорной кислотой.

СОСТАВЫ ВАНН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Состав ванн и режим работы	Ванна		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
препарат Мажеф	60—80	—	—
нитрат цинка	50—100	—	—
оксид цинка	3—10	—	25—30
фторид натрия	2—10	—	—
ортофосфорная кислота	—	—	48—50
азотная кислота	—	—	26—28
нитрат магния	—	50—70	—
монофосфат аммония	—	15—20	—
Режимы работы:			
температура, °С	15—30	15—30	65—75
плотность тока, А/дм ²	0,3—0,5	0,35	2—3
время, мин	10—15	3—5	5—8

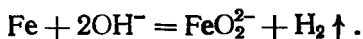
В табл. 14.7 приведены составы ванн электрохимического фосфатирования.

После электрохимического фосфатирования производится обработка в растворе бихромата натрия или калия.

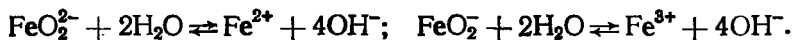
14.3. ОКСИДИРОВАНИЕ

14.3.1. СТАЛЬ И ЧУГУН

Химическое оксидирование низколегированной стали и чугуна проводится в нагретых растворах едкого натра с добавками окислителей — нитрата и нитрита натрия. При достаточно высокой концентрации едкого натра и высокой температуре сталь растворяется с выделением водорода и образованием гипохлорит-анионов (II)



В присутствии окислителей NO_3^- и NO_2^- образуются феррит-анионы (III) FeO_2^- . В присутствии анионов FeO_2^- , FeO_2^- устанавливается равновесие между Fe^{2+} , Fe^{3+} и OH^- :



При достаточной концентрации Fe^{2+} , Fe^{3+} и OH^- образуется оксидная пленка, состоящая главным образом из магнетита Fe_3O_4 .

В табл. 14.8 приведены составы для химического оксидирования стали и чугуна.

Раствор для химического оксидирования стали и чугуна готовят следующим образом. Рассчитанное количество едкого натра загружают в сетчатые корзины и опускают в рабочую ванну.

ТАБЛИЦА 14.8

СОСТАВЫ ХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ СТАЛИ И ЧУГУНА

Сталь	Содержание, г/л				Температура, °С	Время, мин
	едкий натр	нитрат натрия	нитрит натрия	фосфат натрия		
Высокоуглеродистая, чугун	550—570	50—100	200—250	—	135—145	10—30
Среднеуглеродистая	550—570	50—100	200—250	—	135—145	30—50
Низкоуглеродистая	550—570	50—100	200—250	—	145—155	40—60
Низко- и среднелегированная	550—570	50—100	200—250	—	145—155	60—90
Углеродистая	450—600	50—100	50—100	—	125—135	30
Низко- и среднелегированная	650—800	75—125	75—125	—	135—155	30—60
Углеродистая, низко- и среднелегированная, чугун	600—700	—	120—160	20—60	137—143	15—30

После растворения едкого натра в ванну вводят рассчитанное количество нитрата и нитрита натрия, а затем фосфат натрия. Раствор перемешивают до полного растворения веществ.

Цвет оксидной пленки на деталях из углеродистой и низколегированной стали черный с синеватым оттенком; цвет пленок, образующихся на деталях из высоколегированных сталей, разный — от темно-серого до темно-коричневого с темно-вишневым оттенком. На чугуне и стали, легированной кремнием, цвета пленки — от золотистого до темно-коричневого.

Защитные свойства оксидных пленок низкие: при неполном погружении в воду оксидированной стали коррозия проявляется через ~0,1 сут.; в ванне оксидного фосфатирования коррозия обнаруживается через 10 сут.

Анодное оксидирование стали проводится в 5 %-ном растворе бихромата калия при температуре 45—55 °С и плотности тока 3—5 А/дм² в течение 10—15 мин. После оксидирования детали промывают в воде и подвергают анодной обработке в растворе едкого натра (350—650 г/л) при 65—80 °С и плотности тока 3—5 А/дм² в течение 10—30 мин.

Образующиеся оксидные пленки имеют черный цвет. Для повышения защитных свойств оксидных пленок детали необходимо промасливать.

14.3.2. МЕДЬ

Химическое оксидирование меди проводится:

Состав, г/л:	
едкий натр	50—60
персульфат калия	14—16

Режим работы:	
температура, °C	60—65
время, мин	5

Оксидная пленка на меди состоит из оксида меди (II) черного цвета, толщина пленки ~1 мкм.

Латунные детали (65 % Cu) обрабатывают:

Состав, г/л:	
аммиак (25 %-ный)	1000 мл
основной карбонат меди (свежеосажденный)	40—200 г
Режим работ :	
температура, °C	15—30
время, мин	5—15

При обработке в этом растворе на латунных деталях образуется черная оксидная пленка с синеватым оттенком.

Бронзовые детали химически оксидируются в растворе:

Состав, г/л:	
едкий натр	40—60
персульфат калия	13—17
нитрат натрия	5—10
Режим оксидирования:	
температура, °C	95—97
время, мин	2—3

Анодное оксидирование меди и ее сплавов проводится в растворах 150—250 г/л едкого натра при температуре 80—90 °C, плотности тока 0,6—1,3 А/дм² и продолжительности обработки 2С—30 мин. Перед началом работы необходима проработка электролита с медными анодами до получения раствора с голубым оттенком.

На меди и ее сплавах образуется бархатная черная пленка, состоящая из оксида меди (II), которая имеет толщину ~1 мкм.

Другой раствор для анодного оксидирования меди и латуни:

Состав, г/л:	
едкий натр	150—200
молибдат натрия	8—15
Режим оксидирования:	
температура, °C	80—85
плотность тока, А/дм ²	0,8—1,5
время, мин	5—10

14.3.3. ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Анодное оксидирование цинковых покрытий проводят в растворе

Состав, г/л:	
едкий натр	45—50
бихромат калия	45—50
Режим оксидирования:	
температура, °C	15—30
плотность тока, А/дм ²	1,5—2,5
время, мин	12—15

Цвет пленки на цинке черный.

14.3.4. МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Анодное окислирование магниевых сплавов проводят в щелочных и кислых растворах.

При анодном окислировании в щелочных растворах на магниевых сплавах образуется главным образом гидроксид магния.

В табл. 14.9 приведены составы щелочных электролитов.

Цвет пленки, получаемой в растворе № 1, — от серого до зеленого, в растворе № 2 цвет пленки серый.

При анодной поляризации в кислых растворах, которые содержат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , F^- , на поверхности магниевых сплавов образуются труднорастворимые соединения.

В табл. 14.10 приведены составы кислых электролитов.

Плотность тока поддерживается постоянной за счет повышения напряжения на ванне. При достижении рекомендуемого напряжения происходит анодное окислирование.

По мере роста толщины пленки плотность тока уменьшается, а напряжение незначительно увеличивается. При анодном окислировании в ванне № 1 цвет пленки зеленый, а в растворах № 2 и № 3 — светло-серый.

При анодном окислировании в ванне № 1 образуются фториднохроматнофосфатные пленки, в состав которых входят магний, хром (III), хром (VI), анионы фтора и фосфаты. Эти пленки обладают большой теплостойкостью: при нагреве до 400 °C они практически не изменяются.

Неметаллические неорганические покрытия на магниевых сплавах образуются при обработке в 15—20 %-ном растворе плавиковой кислоты в течение 5 мин при температуре 15—30 °C. После последующей промывки в воде проводят дополнительную обработку в кипящем растворе:

ТАБЛИЦА 14.9

СОСТАВЫ ЩЕЛОЧНОГО
ОКИСЛИОВАНИЯ
МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Состав ванн и режим работы	Электролит	
	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
едкий натр	140—160	50—60
фенол	3—5	—
жидкое стекло	21—25	—
фосфат натрия	—	3—5
Режим работы:		
температура, °C	60—70	70—75
плотность тока, А/дм ²	0,5—10	1,5—2,0
время, мин.	25—30	40—45

Состав, г/л:	
бихромат калия	25—30
сульфат аммония	25—30
аммиак (25 %)	4—6 мл/л
Режим работы:	
pH	5,6—6,5
время, мин	45

СОСТАВЫ КИСЛОГО ОКСИДИРОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Состав ванн и режим работы	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
бихромат натрия	60—80	—	—
бифторид аммония	300—400	300—400	—
фторид калия	—	—	50—60
ортофосфорная кислота (85 %-ная)	100—120	—	—
Режим работы:			
температура, °С	70—80	20—30	20—30
плотность тока (переменного), А/дм ²	1—5	1—5	1—5
напряжение, В	70—90	120—150	120—150
время, мин.	30—40	20—40	20—40

При этом на деталях 1-го и 2-го классов точности образуется черная пленка, обладающая высокими защитными свойствами.

Вместо раствора плавиковой кислоты можно использовать для обработки деталей раствор 3,0—3,5 %-ного фторида натрия при температуре 15—30 °С, 10—12 мин. Затем следует обработка в 10—15 %-ном растворе бихромата калия при температуре 90—100 °С в течение 30—60 мин.

14.3.5. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

Анодное оксидирование титана и его сплавов применяется для декоративной отделки деталей. В табл. 14.11 приведены составы

ТАБЛИЦА 14.11

СОСТАВЫ ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА

Состав ванн и режим работы	Содержание, г/л	
	№ 1	№ 2
Состав, г/л:		
щавелевая кислота	45—50	—
серная кислота	—	180—200
Режим работы:		
температура, °С	15—30	15—30
плотность тока, А/дм ²	1—1,5	10—12
время, мин.	50—60	10—15

растворов для анодного оксидирования титана и его сплавов.

В растворе № 1 в течение 2—6 мин при указанной плотности тока напряжение повышается до 90—110 В. При росте оксидной пленки плотность тока снижается до 0,2 А/дм², а напряжение повышается до 100—120 В.

Цвет образующейся пленки в растворе № 1 изменяется от светло-зеленого с красноватым оттенком до

темно-серого с зеленоватым оттенком. При анодном оксидировании в растворе № 2 пленка имеет цвет от золотистого до золотисто-серого.

14.3.6. АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Механизм образования и роста анодно-оксидных покрытий

Поверхность алюминия и его сплавов из-за склонности к пассивации постоянно покрыта естественной оксидной пленкой, толщина которой зависит от температуры окружающей среды и составляет 2—5 нм. Коррозионную стойкость и механическую прочность алюминия и его сплавов можно увеличить в десятки и сотни раз, подвергая поверхность металла анодному оксидированию (анодированию) в растворах кислот или щелочей.

При прохождении тока через электролит в зависимости от его состава образующиеся продукты реакции на алюминиевом аноде могут полностью растворяться, образовывать на поверхности металла прочно сцепленное компактное и электроизоляционное оксидное покрытие толщиной 1,4 нм/В или частично растворяться в электролите и образовывать пористое оксидное покрытие толщиной в десятки и сотни мкм.

Существуют две теории образования и роста анодно-оксидных покрытий: структурно-геометрическая и коллоидно-электрохимическая.

С позиций *структурно-геометрической теории* при наложении на алюминиевый электрод анодного напряжения сначала формируется компактная оксидная пленка, наружная часть которой в электролитах, растворяющих оксид, начинает растворяться в дефектных местах и переходить в пористое покрытие. Дальнейший рост анодно-оксидного покрытия происходит на дне образовавшихся пор за счет превращения все более глубоких слоев металла в оксид. Покрытие состоит из гексагональных ячеек. Прилегающий к металлу барьерный слой толщиной 1—1,1 нм/В состоит из беспористых ячеек. Ячейки пористого слоя в середине имеют одну пору. Диаметр пор и их число зависят от природы электролита и режима анодирования (табл. 14.12). Под действием

ТАБЛИЦА 14.12

ЧИСЛО ПОР В АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Электролит	Температура, °С	Напряжение, В	Число пор на 1 м ² п. 10 ⁻⁴
Серная кислота (15 %-ная)	10	15	79,1
		20	53,1
		30	28,4
Щавелевая кислота (2 %-ная)	24	20	36,5
		40	11,9
		60	5,88
Хромовая кислота (3 %-ная)	29	20	22,2
		40	8,28
		60	4,29

электролита оксид, образующий стенки ячеек, гидратируется. При этом происходит адсорбция воды, анионов электролита и продуктов анодной реакции.

С позиций *коллоидно-электрохимической теории* образование анодно-оксидных покрытий начинается с возникновения мельчайших частиц оксида, происходящего в результате встречи потока ионов. Адсорбция анионов и воды обуславливает отрицательный заряд частиц. С увеличением числа частиц они превращаются в полиионы — палочкообразные мицеллы, которые образуют скелет ориентированного геля оксида алюминия. В него внедряются анионы электролита. Под действием отрицательного заряда мицеллы подходят к поверхности и срашиваются с металлом. Наряду с процессами образования мицеллярных слоев с участием анионов протекают сопряженные процессы растворения образующегося анодного оксида.

Состав и свойства анодно-оксидных покрытий

Тонкие беспористые анодно-оксидные покрытия представляют собой в основном безводный оксид алюминия, который в чистом виде располагается у границы с металлом. В тонкие беспористые покрытия внедряются от 0,6 до 20 % борного ангидрида (электролиты с борной кислотой), значительное количество других ионов.

На границе раздела оксид — электролит находят небольшую часть гидратированного оксида $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (бемит). Составы электролитов и режимы нанесения тонкослойных анодно-оксидных покрытий приведены в табл. 14.13.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ НАНЕСЕНИЯ

Электролит		Режим	
состав	концентрация, г/л	плотность тока, А/дм ²	напряжение, В
Лимонная кислота	0,5—0,8	—	500—600
Ортофосфорная кислота	1,0	—	150
Дигидрофосфат аммония	0,5	—	
Борная кислота	90—150	—	230—300
Натрия тетраборат	1,5—2,5	—	
Борная кислота	90—150	—	≤250
Карбонат натрия	2,5	—	
Сульфосалициловая кислота	70—90	1,3—2,0	25—80
Борная кислота	0,1—1,0		
Серная кислота	4—5		
Лимонная кислота	0,1—0,3	1,5	До 450—600
Себадиновая кислота	0,07—0,5		
Аммиак	0,01—0,05		

Пористые анодно-оксидные покрытия состоят в основном из аморфного оксида алюминия и частично включают $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание воды в покрытиях, полученных в сульфатных и оксалатных электролитах, достигает 15 %. В зависимости от условий формирования вода в оксидном покрытии может находиться в составе бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или байерита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Покрытия содержат значительное количество анионов электролитов, массовая доля которых, %: до 14 сульфата, до 3 оксалата, менее 0,1 Сг. Наибольшее количество анионов находится в наружном слое покрытий. 50—60 % анионов удерживаются капиллярными силами в порах, остальные прочно связаны с оксидом и распределены достаточно равномерно по толщине покрытия. Последние называют структурными анионами. Примеси металлов, содержащиеся в сплавах алюминия, в большинстве своем остаются в оксидной пленке (железо, медь, кремний, магний, кальций). Цинк и титан присутствуют в виде следов с содержанием до 0,1 %. В цветных анодно-оксидных пленках обнаруживаются включения углерода, серы и их оксидные соединения, которые и придают окраску.

С увеличением количества примесей в металле, повышением температуры электролитов и плотности анодного тока увеличивается нерегулярность микроструктуры оксидных покрытий (нарушается перпендикулярность роста ячеек и пор, их параметры становятся более неравномерными). Наиболее хаотичная структура наблюдается в пленках, сформированных на алюминиевых сплавах в растворах хромовой и ортофосфорной кислот.

ТАБЛИЦА 14.13

ТОНКОСЛОЙНЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

электролиза		Толщина покрытия, мкм	Примечания
температура, °С	продолжительность, ч · 10 ² , с		
90	12—18	0,1—0,2	Для конденсаторов. Используются и другие органические кислоты; pH = 5÷6
80—90	9—18	0,1—0,2	Для конденсаторов; pH = 5÷6
90—95	15—18	0,2—0,3	Для конденсаторов
70—95	15—18	0,2—0,3	Для защиты алюминиевых зеркал от потускнения
20—30	21—30	0,2—0,4	Для защиты вакуумионнапыленного алюминия
85—95	36	0,1—0,2	Для конденсаторов. Покрытие с высокой химической стойкостью

Анодное оксидирование придает поверхности алюминия и его сплавов высокие коррозионную стойкость, твердость, износостойкость, термостойкость, каталитическую активность, декоративный вид и др.

Анодно-оксидные покрытия разделяют на следующие группы: защитные и защитно-декоративные, твердые, электроизоляционные, тонкослойные, эмаль и цветные покрытия.

Обозначения шифров анодно-оксидных покрытий: твердое — Ан. Окс. тв, электроизоляционное — Ан. Окс. из; защитное — Ан. Окс., эмаль — Ан. Окс. эмт, цветное — Аноцвет, защитно-декоративное, наполненное красителем — Ан. Окс. (цвет красителя), наполненное в хроматном растворе — Ан. Окс. нхр, эмаль, наполненное красителем — Ан. Окс. эмт (цвет красителя).

Свойства и толщина анодно-оксидных покрытий определяются составом алюминиевого сплава, степенью его однородности, составом электролита, режимом анодирования, дополнительной обработкой покрытий (наполнение, окрашивание, пропитка и т. д.).

На сплавах с большим содержанием легирующих добавок нельзя получить прозрачные, толстые и малопористые покрытия.

Защитные и защитно-декоративные анодно-оксидные покрытия

Для защитного и защитно-декоративного анодирования алюминия и его сплавов обычно применяют электролиты на основе серной, щавелевой, хромовой или сульфосалициловой кислот (табл. 14.14).

Сульфатный электролит применяют наиболее широко благодаря низким рабочим напряжениям и дешевизне процесса. Покрытия, полученные в этом электролите на алюминии и ряде его сплавов, являются прозрачными или полупрозрачными (снежно-белого цвета), достаточно пористыми, обладают хорошими защитными свойствами, имеют твердость корунда, жаростойкость до 2000 °С и не отслаиваются от металла. Они легко окрашиваются органическими красителями и электролитическим способом в растворах солей металлов, хорошо сохраняя при этом фактуру металла и чистоту цвета красителя.

Сульфатный электролит обладает высоким травящим действием, поэтому не пригоден для анодного оксидирования сложнопрофильных, сварных и клепаных деталей. Для уменьшения растравливающего действия в электролит вводят щавелевую кислоту в количестве 10—20 г/л; электролит во время работы перемешивают очищенным воздухом, а температуру поддерживают в интервале 18—24 °С. Для охлаждения электролита используют водяные рубашки и змеевики или фреоновые холодильные установки из коррозионностойкой стали или титана.

При повышении температуры электролита от 20 до 50 °С толщина покрытия уменьшается более чем в 10 раз. С понижением температуры и концентрации электролита оксидные покрытия становятся менее пористыми и более твердыми.

Пробивное напряжение защитных покрытий, полученных в сульфатном электролите, 120—200 В.

Катодами в ваннах анодирования обычно служат свинец или коррозионнотойкая сталь 12Х18Н10Т. Соотношение площадей анодов и катодов изменяется от 1 : 1 до 1 : 5.

Примеси хлоридов в электролите приводят к местным разрушениям покрытия (питтингу). Поэтому содержание хлор-ионов в электролите должно быть не выше 1 г/л.

Содержание алюминия не должно превышать 25 г/л, меди и железа 2 г/л.

Хромовокислый электролит используют для анодирования алюминийевой проволоки, тонкой ленты, деталей из алюминия и деформируемых сплавов, имеющих сварные соединения и точные размеры, а также литейных сплавов алюминия типа АЛ2, АЛ9, АЛ11.

Анодирование в хромовокислых электролитах проводят при низкой плотности тока, высокой температуре, повышенном напряжении в течение длительного времени. Покрытия, получаемые в этих электролитах, имеют малую пористость, хорошо сохраняют блеск полированной поверхности, практически не изменяют размеров деталей и обладают более высокими защитными свойствами и эластичностью, чем получаемые в сульфатном электролите. Они обычно бесцветны, стекловидны, имеют толщину 2—5 мкм и трудно окрашиваются органическими красителями. При обработке переменным током в растворах солей металлов Ni, Cu, Sn, Co, Cd они окрашиваются до черного цвета. При определенном режиме анодирования в хромовокислом электролите можно получить и декоративные покрытия типа эмаль.

В хромовокислом электролите анодирования выявляются дефекты поверхности металла (различные трещины, дефекты подготовки поверхности, участки с различной микротвердостью). Это свойство анодированной поверхности используется в дефектоскопии.

Катодами в ваннах служат алюминий А0, сталь 12Х18Н10Т или графит. Для уменьшения процесса катодного восстановления шестивалентного хрома соотношение площадей катодов и анодов не должно превышать 5 : 1.

Допустимое содержание алюминия 10 г/л, хлор-ионов — до 0,2 г/л. Путем введения карбоната бария из хромовокислых электролитов полностью удаляют сульфат-ионы.

Оксалатный электролит применяют для получения электроизоляционных покрытий; стоимость анодирования алюминия в нем значительно выше. Защитное анодирование в оксалатном электролите используют главным образом для литейных сплавов, трудно поддающихся анодированию в других электролитах.

В зависимости от состава сплава и режима анодирования в оксалатном электролите получают прозрачные, опалесцирующие, молочные и бронзовые покрытия. При анодировании алюминия и

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЗАЩИТНОГО

№ шп.	Алюминий и его сплавы	Компоненты электролита, г/л				Режим	
		серная кислота	щавелевая кислота	хромовый ангидрид	сульфоса- лициловая кислота	температу- ра, °С	плотность тока, А/дм ²
1	Алюминий и его деформируемые сплавы	180—200	—	—	—	13—25	1,0—1,5
2	То же	180—200	—	—	—	13—25	0,8—1,5
3	»	120—150	—	—	—	13—25	1,2—2,0
4	»	180—200	16—22	—	—	18—25	1,0—1,5
5	Алюминиевые сплавы типа дуралюмина и силумина	180—230	—	—	—	13—25	0,5—1,0
6	Алюминиевые сплавы с высоким содержанием меди (до 4,9 %)	180—200	—	—	—	10—25	0,5—1,5
7	Алюминий и его гомогенные сплавы	—	30—35	—	—	38—42	0,2—0,6
8	Алюминий и его гетерогенные сплавы, легированные медью и никелем	—	30—35	—	—	32—36	≤1,6
9	Алюминий и его сплавы	—	—	—	100—200	30—45	1,0
10	То же	10	—	—	70	25	1,0
11	Литейные сплавы алюминия типа АЛ	6—12	—	80—100	—	27—35	—
12	Алюминий и его сплавы	100	—	5	—	25	1,2
13	То же	—	—	30—100	—	20—40	До 2,5
14	»	—	—	—	—	20—25	1,5—3,0

* В состав электролита 11 входят 20—30 г/л ацетата натрия, а 14—150—250 г/л ортофосфата 27·10² с. *** То же, (15±30)·10² с.

обработки		Толщина покры- тия, мкм	Материал катада	Примечания
напряжение, В	продол- житель- ность, ч. 10 ⁻² , с			
13—24	12—21	6—12	Свинец или сталь 12Х18Н10Т	Для плакированных сплавов, по- крываемых бесцветным лаком
13—24	9—15	5	То же	Для обшивки, окрашиваемой эма- лями. Для внутреннего набора из плакированных сплавов
17—28	12—24	5—15	»	Для создания грунта лакокрасоч- ным покрытием. Ток переменный
12—20	21—36	10—20	»	Для последующего окрашивания красителями и электролитическим способом в растворах солей ме- таллов
12—20	30—48	5	»	—
15—18	18—24	7—9	»	—
0—40	36	3—3,5	Сталь 12Х18Н10Т	Покрывание светлое, прозрачное. Для деталей с полированной поверх- ностью
0—40 **	9	2,3—2,6	То же	Для деталей, имеющих малые до- пуски
5—45	18—27	10—14	Свинец или сталь 12Х18Н10Т	Покрывание бесцветное, стойкое к истиранию, плохо поддается окра- шиванию
—	12	7—12	Свинец	Покрывание бесцветное, стойкое к истиранию
30—45	12—24	8—12	Сталь 12Х18Н10Т	pH = 1,1—2,8
20—50	30	—	То же	Покрывание бесцветное или серое в зависимости от состава сплава
0—40***	3—6	2,0—6,0	Алюминий А99, сталь 12Х18Н10Т	Покрывание коррозионно- и термо- стойкое. Не требует дополнитель- ного уплотнения
45—50	0,6—6	0,3—3,0	Свинец	Для последующего нанесения галь- ванопокрытия

фосфорной кислоты. ** Продолжительность анодирования при 40 В состав-

**ОСНОВНЫЕ НЕПОЛАДКИ В РАБОТЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Характер неполадок	Возможная причина	Способ устранения
--------------------	-------------------	-------------------

Защитные и защитно-декоративные покрытия

Отсутствие оксидного покрытия или недостаточная его толщина	Плохой контакт детали с подвеской Недостаточное количество пропущенного электричества	Улучшить контакт Проверить правильность режима анодирования
Рыхлое или стирающееся покрытие	Высокая температура электролита Передержка в ванне анодирования Содержание алюминия в электролите выше допустимой нормы	Охладить электролит Соблюдать указанный режим анодирования Заменить электролит
Черные точки, растравливание Прогары	Повышенное содержание хлоридов в электролите Плохой контакт подвески с деталями, короткое замыкание в электролите	» » Улучшить контакт, не допускать замыканий
Растравливание оксидного покрытия	Неоднородность материала подвески и деталей Увеличенное содержание серной кислоты в электролите	Подвесочное приспособление изготовить из того же сплава алюминия, что и детали Откорректировать электролит

Эмаль-покрытия

На отдельных участках поверхности деталей покрытие не образуется	Наличие жировых загрязнений на поверхности Низкое содержание соли титана или лимонной кислоты	Улучшить подготовку поверхности Откорректировать электролит
Рыхлое мажущееся покрытие Розовые пятна на деталях	Повышение температуры электролита Наличие в электролите меди	Отрегулировать подогрев электролита Добавить 50—60 г/л щавелевой кислоты, поддерживать pH электролита до 1,0; не применять подвесок из металлов, содержащих медь
Светлые пятна непокрытого алюминия в углублениях Зеленоватый оттенок покрытия	Образование газовых мешков Полировка поверхности перед эматалированием пастами, содержащими хромовые соединения	Изменить расположение деталей в электролите, улучшить перемешивание Полировку деталей перед эматалированием производить пастами, не содержащими хромовых соединений

Характер неполадок	Возможная причина	Способ устранения
Образование полупрозрачного покрытия в хромово-борном электролите без характерного для эматалирования молочного оттенка	Понижение содержания хромового ангидрида в электролите Наличие серной кислоты в электролите	Произвести анализ электролита и откорректировать При наличии большого количества серной кислоты и хромового ангидрида электролит заменить новым
Коричневые пятна на поверхности деталей после эматалирования в щавелево-титановом электролите Прогары	Пониженная кислотность электролита ($\text{pH} > 2,5$)	Добавлением щавелевой кислоты откорректировать величину pH
Покрытие не образуется	Соприкосновение деталей	Не допускать соприкосновения деталей
	Плохой контакт с подвеской Нарушен контакт детали с подвеской и штангой Несоответствие площади анодной поверхности с катодной	Улучшить контакт » » Проверить состояние подвесок, добавить катоды

его сплавов, не содержащих меди, в оксалатном электролите (30—50 г/л) получают анодно-оксидное покрытие золотистого цвета. Меняя продолжительность анодирования и плотность переменного тока от 2,0 до 4,0 А/дм², в этом электролите получают защитно-декоративные покрытия различных оттенков.

Покрытия, получаемые в оксалатном электролите, отличаются малой пористостью.

Электролиты на основе сульфосалициловой кислоты, наиболее дорогие из применяемых, имеют, однако, ряд преимуществ. Покрытия, получаемые в этих электролитах на большинстве алюминиевых сплавов, отличаются хорошими защитными свойствами, износостойкостью, твердостью, окрашены в светостойкие серо-черные и коричнево-бронзовые цвета.

Вследствие большого диаметра пор оксидные покрытия, получаемые на поверхности алюминия и его сплавов в электролите с ортофосфорной кислотой, применяют для последующего нанесения на них гальванопокрытий.

Характеристики защитных и защитно-декоративных анодно-оксидных покрытий зависят от состава алюминиевого сплава. Самые толстые прозрачные и бесцветные покрытия получают на чистом алюминии. Чем больше легирующих добавок в сплаве, тем тоньше, менее прозрачны и более темного цвета покрытия. Содержание легирующих добавок в алюминиевых сплавах, исполь-

зуемых для получения декоративных анодно-оксидных покрытий, не должно превышать, %: 0,5 Fe; 2—3 Si; 1—2 Cu; 7 Mg; 6—8 Zn; 0,5—0,8 Mn; 0,3 Cr; 0,3 Ti. Общее количество примесей в алюминии не должно быть более 8 %.

Удаление некачественных покрытий производят в растворе, содержащем ортофосфорную кислоту (35 мл/л) и хромовый ангидрид (20 г/л). Температура раствора 85—110 °С, продолжительность обработки до 30 мин. Некачественные оксидные покрытия с деталей с шероховатостью поверхности 20 мкм и выше, а также с деталей, не имеющих точных размеров, снимают в растворе едкого натра (50—100 г/л). Температура раствора 60—80 °С, продолжительность выдержки 6—30 с.

Основные неполадки в работе электролитов защитного и защитно-декоративного анодирования приведены в табл. 14.15.

Эмаль-покрытия

Защитно-декоративные непрозрачные анодно-оксидные покрытия, имеющие молочно-эмалевый вид, называют эмаль-покрытиями. Непрозрачность покрытий достигается при использовании в качестве электролита двойных солей щавелевой кислоты, содержа-

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И

Алюминий и его сплавы	Компоненты электролита, г/л									
	хромовый анги- дрид	борная кислота	щавелевая ки- слота	ортофосфорная кислота	лимонная кис- лота	натрия тетра- борат	глицерин	калий-титана оксалат	торий-аммоний оксалат	натрий-цирко- ний оксалат
Алюминий и его сплавы	30—35	1—2	—	—	—	—	—	—	—	—
Алюминий и сплавы АД, АМц, АМг, Д16, АК6, АЛ28 и т. п.	100— 110	3—4	—	—	—	—	—	—	—	—
Алюминий и его сплавы	50	2—5	5	—	—	—	—	—	—	—
Сплавы алюминия АД1, АМг2, АМг5, АМц, АК6, Д16 и т. п.	100	—	20	20	—	—	—	—	—	—
Алюминий и сплавы всех марок	—	8—10	1—3	—	1— 1,5	—	—	40— 42	—	—
То же	—	—	—	—	20	20	25	—	15	—
»	—	20	—	—	—	—	5	—	20	20

■ Материал катода сталь 12Х18Н10Т.

щих титан, цирконий или торий, продукты гидролиза которых во время роста покрытия внедряются в поры и создают эмаль-эффект. Эмаль-покрытия получают также в хромовоборном электролите (табл. 14.16).

Покрытия отличаются высокой коррозионно-, износо-, термостойкостью, обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Они коррозионностойки в пищевых средах и таких средах, как ацетон, нефтяные масла, спирты, минеральные и растительные жиры.

Пористость эмаль-покрытий ниже, чем других анодно-оксидных покрытий, и колеблется от 1,3 до 5 %. Однако они легко окрашиваются органическими красителями.

В хромовоборном электролите нельзя обрабатывать сплавы с высоким содержанием меди и кремния.

Особенностью эматалирования является проведение процесса при контроле напряжения.

В электролитах допускается содержание алюминия до 10 г/л. а хлор-ионов до 0,02 г/л.

Основные неполадки в работе электролитов эматалирования приведены в табл. 14.15.

ТАБЛИЦА 14.16

РЕЖИМЫ ЭМАТАЛИРОВАНИЯ *

Режим обработки				Толщина покрытия, мкм	Примечания
температура, °C	плотность тока, А/дм ²	напряжение, В	продолжительность, л. 10 ⁻³ , с		
42—48	0,4—1,0	≤80	36	7—9	Процесс ведется при ступенчатом повышении напряжения: 300 с до 40 В, 15·10 ² с при 40 В, 18·10 ² с при 80 В pH = 0,2÷0,9
41—48	0,7—1,4	40—45	30—36	7—15	
30—50	0,8—1,0	25—40	—	7—15	Процесс ведется до 150 А·ч/м ² —
30—50	0,5—0,8	20—30	36	10—15	
60—80	3,0—1,0	60—125	54—72	25—32	Начальное напряжение 60—80 В, конечное 115—125 В; pH = 1,6÷2,6 То же »
68	3,5	120	36	8—10	
72	6,0	120	—	10—15	

Цветные покрытия

Анодно-оксидные покрытия алюминия, полученные в оксалатном электролите, имеют обычно желтоватый оттенок. Если в этом электролите алюминий и его сплавы анодируются вначале переменным, а затем постоянным током, покрытия получают окрашенными в цвета от светло-соломенного до золотистого и бронзового.

Для получения защитно-декоративных цветных анодно-оксидных покрытий в процессе анодирования широко используют двух- и трехкомпонентные электролиты (табл. 14.17). В их состав обычно входят серная кислота и компоненты, продукты разложения которых на аноде в дисперсном состоянии внедряются в оксидное покрытие или образуют цветные соединения с оксидом алюминия. В качестве таких компонентов широко применяют сульфохароматические кислоты, алифатические кислоты (малеиновая, малоновая, муравьиная и др.) или ванадаты, молибдаты, вольфраматы.

В электролитах цветного анодирования получают коррозионно- и светостойкие цветные покрытия золотистых, бронзовых, коричневых, серых и черных тонов. Покрытия отличаются высокой рав-

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И

№	Электролит		Режим	
	состав	концентрация, г/л	плотность тока, А/дм ²	напряжение, В
1	Щавелевая кислота	30—50	1,5	25—30, ток переменный
		30—50	1,0	30—35, ток постоянный
2	Сульфосалициловая кислота	70—150	2,0—3,0	25—70
3	Серная кислота	5	1,0—10,0	≤120
	Малеиновая кислота	100—400	2,0	—
4	Серная кислота	1—10	—	—
	Щавелевая кислота	1—20	—	40—80
	Малеиновая кислота	5	—	—
5	Серная кислота	30	1,5—3,0	60—75
	Сульфосалициловая кислота	100	—	—
	Щавелевая кислота	30	—	—
6	Серная кислота	3	2,5—3,5	—
	Сульфосалициловая кислота	25	—	—
	Малеиновая кислота	80	—	—
	Серная кислота	3,5	—	—
7	Сульфосалициловая кислота	70—80	1,5—2,5	—
	Серная кислота	4—5	—	—
	Винная кислота	0,5—2	—	—
8	Муравьиная кислота	10—92	—	50—100
	Ванадат натрия мета	40—120	—	—
	Пероксид водорода	0,05—3	—	—

* Катодами в электролитах № 1—7 служат свинец, в электролите № 8 — сталь.

номерностью окраски и обладают хорошими электроизоляционными свойствами.

Недостаток цветного анодирования — потребность в использовании мощных источников тока с выходным напряжением до 100 В.

Электроизоляционные анодно-оксидные покрытия

К электроизоляционным анодно-оксидным покрытиям относят покрытия, пробивное напряжение которых 300 В и больше. Толщина толстослойных электроизоляционных покрытий, получаемых в сульфатном электролите, от 20 до 90 мкм, в оксалатном — от 40 до 60 мкм, в сульфосалициловом — до 90 мкм.

Электроизоляционные свойства покрытий зависят от состава электролита и условий анодирования, а также чистоты алюминия (количества и природы легирующих элементов). Чем выше чистота алюминия, тем больше пробивное напряжение оксидного покрытия (при одинаковом режиме анодирования).

Составы электролитов, применяемые для нанесения электроизоляционных анодно-оксидных покрытий, приведены в табл. 14.18.

ТАБЛИЦА 14.17

РЕЖИМЫ ЦВЕТНОГО АНОДИРОВАНИЯ *

Электролита		Толщина покрытия, мкм	Цвет покрытия
температура, °С	продолжительность, л. 10 ⁻² , с		
30	12—36	15—30	От светло-соломенного до золотистого
30	12—18	15—30	То же
16—24	6—18	25—30	Серо-черный
16—24	6—18	25—30	Желто-коричневый
25	18	—	Золотисто-коричневый
20—30	18	20—40	Серо-черные и коричневые тона
15—25	36—72	20—30	На АМг — черный, на АМц — серый, на Д1Т — серо-голубой
20—25	12—36	20—50	Серо-черные тона
20—23	21—30	—	Серо-золотой, светло-бронзовый, бронзовый, черный
15—40	1,8—36	5—35	Желтый, бронзовый, хаки, серый, черный

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ

№	Алюминий и его сплавы	Компоненты электролита, г/л					Режим	
		серная кислота	щавелевая кислота	лимонная кислота	сульфосали- циловая кислота	борная ки- слота	темпе- ратура, °С	плот- ность тока, А/дм²
1	Алюминий	180—200	—	—	—	—	—8...—2	2,5—5,0
2	АМг, АМг2, АМц, АД1	180—200	—	—	—	—	—8...—2	2,5—5,0
3	Д16	180—200	—	—	—	—	—8...—2	2,5—5,0
4	А7, АМц, АМг, В95, АК4, АК6, АД1, Д1	180—200	—	—	—	—	—8...—2	2,5
5	Алюминий и его сплавы	—	30—50	—	—	—	18—26	1,0—2,0
6	То же	—	25—30	25—30	—	—	45	2,0
7	»	—	63	—	63,5	—	20	3,0
8	»	—	30—40	—	—	—	20—40	1,0—1,5 3,0—4,0
9	»	—	—	—	100	10	20—45	1,0
10	»	180—210	17—20	—	—	—	10—30	3,0—6,0
11	Сплавы типа АМг, АЛ9	90—120	10—15	—	—	—	8—15	1,5—4,0
12	Сплавы Д16, АМц, АМг	—	40—60	20—30	—	5—10	20—40	2,0—4,0
13	Алюминий и его деформируемые сплавы	2—4	27—33	—	90— 110	—	10—30	2,0—3,0

Примечание. В состав электролитов, кроме указанных компонентов, входит 5—10 г/л марганцевой кислоты (п. II).

» Напряжение конечное.

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОГО АНОДИРОВАНИЯ

обработки		Толщина покры- тия, мкм	Материал анода	Примечания
напря- жение, В	продол- житель- ность п. 10^{-2} , с			
70—72*	51—102	80—90	Свинец	Пробивное напряжение 600 В; детали с толщиной стенки не более $2 \cdot 10^{-3}$ м и радиусами закругления менее $1 \cdot 10^{-3}$ м анодировать при 2,5 А/дм ²
50—60*	45—90	70—80	»	Пробивное напряжение 500 В
45*	21—42	40—50	»	Пробивное напряжение 350 В
60	54	50—60	»	Пробивное напряжение 350—400 В
40—60	24—36	10—63	Свинец	Покрывание желтого цвета
—	18	30—40	или графит	На сплавах типа АМг и АЛ9 пробивное напряжение 600 В
—	12	30—34	То же	Пробивное напряжение покрытий на сплавах АД, АМг и ДТ16 650—900 В
40—70	1,8	30—40	»	Анодирование ведут вначале переменным током (180 с), затем постоянным током; покрытие с высоким электрическим сопротивлением
—	12—24	2—2,15	Сталь	Покрывание с высоким электрическим сопротивлением
35—60*	15—42	30—140	12Х18Н10Т	Пробивное напряжение 950—1700 В
—	36—48	60—100	То же	Пробивное напряжение до 600 В
50—90	108—144	50—100	То же	Цвет покрытий от светло-коричневого до черного; покрытия с высоким электрическим сопротивлением; пробивное напряжение 1500—2000 В
До 70—90	36—54	20—90	Свинец	Для сплавов с повышенным содержанием меди, цинка, магния и кремния плотность тока 1,50 А/дм ² , температура 10—15 °С, начальное напряжение 40—42 В, продолжительность $72 \cdot 10^3$ с; покрытия окрашены, эластичны, с надежными электроизоляционными свойствами

0,1 г/л уксусной кислоты (п. 8); 40—100 г/л этилового спирта плотностью 0,8 (п. 10)

При электроизоляционном анодировании необходим жесткий контакт детали с подвеской. Слабый контакт приводит к прожогу покрытия и порче детали.

Для улучшения электроизоляционных свойств и предотвращения ухудшения их во влажной атмосфере покрытия пропитывают изоляционными лаками.

Тонкослойные покрытия барьерного типа толщиной до 0,4 мкм обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Их получают в боратных и других электролитах (табл. 14.13). Такие покрытия широко используют главным образом в радиоэлектронной промышленности для изготовления тонких беспористых электроизоляционных пленок для конденсаторов.

Твердые анодно-оксидные покрытия

К твердым анодно-оксидным покрытиям относят покрытия толщиной не менее 40 мкм, обладающие высокой твердостью, износостойкостью и антифрикционными свойствами. Такие покрытия, хотя и растрескиваются при больших нагрузках и деформациях, но не отслаиваются.

В современной практике приборостроения, машиностроения, в авиационной технике и других отраслях промышленности допустимой считается толщина покрытий, не превышающая 75 мкм.

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И

Обрабатываемый материал	Компоненты электролита, г/л				Режим	
	серная кислота	щавелевая кислота	сульфосалициловая кислота	сульфат алюминия	температура, °C	плотность тока, А/дм²
Алюминий и его сплавы	180—200	—	—	—	0...—7	2,5—5,0
	300—380	—	—	—	5...—8	0,5—2,5
Алюминий и его сплавы, кроме литейных	2—4	27—33	90—110	—	5—28	1,5—3,0
Алюминий и его сплавы	—	30—50	—	—	18—26	1,0—2,0
То же	170—200	—	—	10—20	0—5	2,5
Алюминий и его сплавы АВ, АМг, АМц, АК4, АК6, АЛ2, АЛ4, АЛ5, В95	200	10—15	—	—	15—20	2,5—5,0
Сплавы алюминия В95, АМг, АК4 и т. п.	90—110	30—50	—	—	0—12	3,0—4,5
Алюминий и его сплавы АМг, АЛ9	—	25—30*	—	—	45	2,0

* В состав электролита входит 25—80 г/л лимонной кислоты.

В процессе твердого анодирования по мере роста покрытия напряжение повышают от 15—23 до 200 В. При этом плотность тока увеличивается обычно от 1,5—2,0 до 5,0 А/дм². При продолжительном анодировании чистого алюминия в некоторых электролитах толщина износостойких анодно-оксидных покрытий достигает сотни и даже тысячи микрон. Пористость покрытий на технически чистом алюминии составляет около 20 %, а на сплавах достигает 35 %. Размеры деталей при твердом анодировании увеличиваются примерно на 50 % от толщины наносимого покрытия.

При твердом анодировании необходимы жесткие контакты подвески с изделием. Все контакты изготовляют из технически чистого алюминия или сплавов АМг.

Составы электролитов твердого анодирования и режимы электролиза, а также режимы твердого анодирования алюминия и его различных сплавов в трехкомпонентном электролите приведены в табл. 14.19 и 14.20.

Свойства и толщина твердых анодно-оксидных покрытий зависят от состава алюминиевого сплава. Наиболее качественные покрытия получают на чистом алюминии и его сплавах с магнием, наименее качественные — на сплавах с содержанием меди выше 4,5 % (Д1, Д16, Д20).

ТАБЛИЦА 14.19

РЕЖИМЫ ТВЕРДОГО АНОДИРОВАНИЯ

обработки		Толщина покрытия, мм	Материал катода	Примечания
напряжение, В	продолжительность, а · 10 ⁻² , с			
15—120	144	130—175	Свинец	Необходимо интенсивное перемешивание электролита Режим анодирования зависит от состава сплава Покрyтия желтого цвета
15—65	21—54	130—175	»	
25—85	12—72	15—60	»	
40—60	24—36	10—63	Свинец или графит	Покрyтие темно-серое или черное
15—120	36—144	80—100	То же	
12—200	54—72	300	Сталь 12Х18Н10Т	
60—110	78—90	50	Свинец	—
—	21	30—40	»	—

**РЕЖИМЫ ТВЕРДОГО АНОДИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Марки сплавов	Режим обработки			
	темпера- тура, °C	плотность тока, А/дм ²	напряжение, В	продолжи- тельность п. 10 ⁻² , с
А5, А7, А99, А995, АД1	17—23	3,0	60—65	12—36
АМг2, АМг2с	17—23	3,0	70—75	12—36
АМг3	17—23	3,0	60—70	36
АМг5, АМг6, АВ	17—23	2,0	60—70	27
АМц	17—23	2,0	75—80	36
Д1, Д16, Д24Ф	5—15	1,5	70—75	72
В95	5—15	1,5	60—65	24
АЛ2, АЛ9	5—15	1,5	70—90	18
САС1, САС1-50	5—10	2,0	40—45	18

Примечание. Ток в начале процесса в первые 60—120 с поднимается до заданной величины с точностью $\pm 10\%$, а к концу процесса поддерживается с точностью $\pm 30\%$.

Для деталей из сплавов В95, Д1, Д16, Д24Ф, АЛ2, АЛ9 после достижения конечного напряжения допускается «самопроизвольное» понижение плотности тока.

Для сплавов САС допускается указанную плотность тока поддерживать в течение 900 с. В дальнейшем процесс проводить при увеличивающемся напряжении до 40—45 В и падающей плотности тока.

Пробивное напряжение оксидных покрытий, полученных в сульфатном электролите на литейных сплавах типа силумина, в два-три раза ниже, чем на деформируемых сплавах В95, АВ, АК4. Износостойкость покрытий деформируемых сплавов также выше. Микротвердость покрытий на чистом алюминии 4,9—5,1 ГПа, на сплаве АВ 4,7—4,9 ГПа, на сплаве Д16 3,24—3,53 ГПа, на сплаве АЛ 4,4—4,7 ГПа.

Окрашивание анодно-оксидных покрытий

Для улучшения декоративного вида прозрачные и полупрозрачные защитно-декоративные покрытия алюминия и его сплавов окрашивают в водных растворах прямых кислотных органических красителей:

	pH раствора
Алый для алюминия	3,5—4,5
Бирюзовый светопрочный	6,0—7,5
Голубой для алюминия	3,5—4,5
Голубой	5—7
Глубоко-черный для алюминия	3,5—5
Желтый 3 для алюминия *	6—7
Зеленый 4Ж для алюминия	3,5—5
Зеленый С антрахиноновый	3,5—5
Золотистый для алюминия	6—7
Кислотный черный ЗМ	5,6—7
Красный ализариновый	4—5
Красный С для алюминия	6—7,5

Оранжевый 2Ж для алюминия *	5—7
Серый для алюминия	6—7,5
Синий 2К для алюминия	6—7,5
Синий М	5—7
Темно-коричневый для алюминия	3,5—5
Фиолетовый для алюминия	6—7,5
Черный для алюминия	3,5—4,5

* Для улучшения растворимости красителя в раствор вводят карбонат натрия.

Содержание красителей в растворах, г/л: 0,1—0,5 для светлых тонов, 0,5—1,0 для средних, 1,0—5,0 для интенсивных, 10—15 для черного цвета. Растворы готовят на дистиллированной воде. рН корректируют добавлением карбоната натрия, аммиака или уксусной кислоты. Температура растворов 50—70 °С. Продолжительность окрашивания от 300 до 1800 с.

Светостойкость, интенсивность и глубина окраски оксидных покрытий зависят от условий анодирования, качества красителя и химического состава анодированного металла или сплава. Перед окрашиванием алюминий (его сплавы) обычно анодируют в сульфатном, оксалатном или смешанном электролите. В сульфатном (180—200 г/л) и смешанном (180—200 г/л серной и 10—20 г/л щавелевой кислот) электролитах анодируют постоянным током напряжением от 12 до 20 В и продолжительностью от $24 \cdot 10^2$ до $36 \cdot 10^2$ с. Толщина покрытий 12—20 мкм. В оксалатном электролите анодируют сплавы алюминия переменным током при напряжении от 40 до 100 В и пониженной температуре электролита (25—30 °С). Толщина покрытий 10—15 мкм.

Покрытия типа эмаль также окрашивают органическими красителями, в результате чего получают эмалевидные цветные покрытия.

Окраска покрытий, полученных в различных электролитах, различается из-за различия оптических свойств пористости и естественного цвета покрытий. Наиболее чистые цвета окраски получают на чистом алюминии и сплаве Д16, анодированных в сульфатном или смешанном электролите.

Органические красители применяют в тех случаях, когда окрашенные детали во время эксплуатации не подвергаются воздействию прямого солнечного излучения: такая окраска недостаточно светостойка.

Для получения необходимых цветов окраски используют смеси анилиновых красителей. Например, для окрашивания анодно-оксидных покрытий под золото используют состав, г/л:

Оранжевый 2Ж	1,6
Желтый 3	0,6
Кислотный черный 3	0,06
Натрия карбонат	0,05—0,1

рН раствора 5,5—7,0, продолжительность окрашивания 120—600 с при температуре 20—25 °С или 15—60 с при 50 °С.

Некачественную окраску органическими красителями удаляют без разрушения анодно-оксидного покрытия в растворе, содержащем перманганат калия (20 г/л) и азотную кислоту (200 г/л). После обработки поверхность тщательно промывают водой и снова окрашивают.

В растворах органических красителей содержание примесей ионов магния, кальция, железа сульфата и хлорида должно быть не более 1 мг/л каждого.

Кроме органических красителей, для окраски используют и неорганические соединения, которые дают более светостойкую окраску. Например, для прочного окрашивания в различные тона от светло-золотого до темно-бронзового применяют растворы:

1-й состав, г/л:	
железоаммониевые квасцы	28
щавелевая кислота	22
аммиак водный, 25 %-ный	25—30
2-й состав, г/л:	
железо-аммония оксалат	8—10
аммония оксалат	2

ТАБЛИЦА 14 21

РАСТВОРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ
ДЛЯ АБСОРБЦИОННОГО ОКРАШИВАНИЯ
АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ *

Раствор № 1		Раствор № 2		Окрашивающее соединение	Цвет покры- тия
соль	концен- трация, г/л	соль	концен- трация, г/л		
Ацетат кобальта	50—100	Перманганат калия	25—30	Оксид кобальта	От бронзового до черного
Ацетат свинца	10—50	Сульфат натрия	10—50	Сульфат свинца	Белый
Бихромат калия	50—100	Ацетат свинца	100—200	Бихромат свинца	Желтый
Гексациано-(II)феррат калия	10—50	Хлорид железа (III)	10—100	Берлинская лазурь	Синий или голубой
Гексациано-(III)феррат калия	50—100	Сульфат меди (II)	10—100	Гексациано-(II)феррат меди	Коричневый
Гексациано-(III)феррат калия	10—50	Сульфат железа (II)	10—50	Турбуллевая синь	Синий
Хромат калия	5—10	Нитрат серебра	50—100	Хромат серебра	Оранжевый
Хлорид или нитрат бария	10—50	Сульфат натрия	10—50	Сульфат бария	Белый

* Температура растворов 60—70 °С. Окрашивание проводят последовательной выдержкой покрытий в течение 10—30 мин сначала в растворе № 1, потом в растворе № 2.

Температура растворов 50—55 °С, рН = 4,8—5,8, продолжительность окрашивания в первом растворе 180—300 с, во втором 1200—1800 с.

Ограниченную цветовую гамму, но более светостойкую окраску анодно-оксидных покрытий получают реакцией двойного обмена в растворах неорганических солей (табл. 14.21).

Перспективным направлением является электролитическое окрашивание оксидных покрытий переменным током в водных растворах солей металлов (табл. 14.22). Способ позволяет равномерно окрасить сложнопрофильные алюминиевые изделия в различные светостойкие цвета, поэтому он нашел широкое применение для декоративной отделки конструкционного алюминия, панелей различных приборов и бытовых изделий. Толщина подвергающихся электролитическому окрашиванию оксидных покрытий не менее 5 мкм. Окрашиванию подвергают оксидные покрытия алюминия и его сплавов типа АД, АМг, АМц, Д16. Содержание кремния в сплавах не должно быть выше 0,5—1 %.

Уплотнение анодно-оксидных покрытий

Для повышения защитных, электроизоляционных свойств и износостойкости бесцветные и цветные (полученные при цветном анодировании или окрашенные) анодно-оксидные покрытия уплотняют в кипящей воде, водяном паре, в различных водных растворах, а также наполняют электроизоляционными лаками и полимерами (табл. 14.23).

Пористые анодно-оксидные покрытия, уплотненные в водных растворах хроматов и бихроматов, отличаются лучшими защитными свойствами по сравнению с уплотненными в дистиллированной воде или в других растворах.

Наиболее широко применяют уплотнение в дистиллированной воде. Так как рН раствора определяет качество уплотнения оксидных покрытий, в дистиллированную воду вводят 1 г/л уксусной кислоты, а рН поддерживают в интервале 5—6,5 (лучше 5,4—6,0) добавлением уксусной кислоты, карбоната натрия или аммиака.

Вредными примесями в растворах для уплотнения являются алюминий, сульфаты, хлориды, нитраты, ионы тяжелых металлов, поэтому перед уплотнением покрытия необходимо тщательно промыть водой, в том числе деионизированной.

При уплотнении в воде или обычных растворах цветных, химически или электрохимически окрашенных анодно-оксидных покрытий алюминия их декоративный вид ухудшается из-за образования на поверхности налета. Последний частично можно удалить последующей обработкой поверхности в водном растворе азотной кислоты, однако лучшие результаты получают, когда используют растворы безналетного уплотнения (раствор № 7 в табл. 14.22).

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ *
АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЯ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

ТАБЛИЦА 14.22

Электролит						Противоэлектрод	Цвет окраски
состав	концен-трация, г/л	рН	Режим электролиза				
			напря-жение, В	продолжи-тельность, мин			
1. Сульфат меди Сульфат магния Серная кислота	20—40 15—25 5—6	1,1—1,3	10—18	10—15	Графит или медь	Черный	
2. Сульфат олова Ацетат меди Ацетат магния Серная кислота	0,8—1,0 30—35 20—25 18—20	—	7—8	9—10	Графит	Вишневый	
3. Сульфат никеля Сульфат магния Борная кислота Серная кислота	25—35 5—10 15—25 4—5	3,5—4,5	10—20	20—30	Никель или графит	Темно-серый, черный	
4. Перманганат калия Серная кислота	10—15 2—5	0,9—1,3	7,5—12	5—10	Графит или сталь 12Х18Н10Т	Светло-желтый, жел- тый до коричневого	
5. Сульфат олова Сульфат магния Сульфосалициловая кислота	15—25 15—25 15—25	0,2—0,9	15—20	10—30	Графит или олово	Темно-серый, черный	
6. Ацетат свинца Сульфосалициловая кислота	12—13 25—27	—	20	15	Свинец или графит	Серо-синий, черный	
7. Сульфат кадмия Сульфат магния Сульфосалициловая кислота	20—40 15—25 15—25	1,5—6,8	10—20	10—30	Графит или кадмий	Светло-бронзовый, бронзовый	

* Температура электролитов комнатная; применяют переменный ток промышленной частоты 50 Гц.

ТАБЛИЦА 14.23

УПЛОТНЕНИЕ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЯ

Растворы	Концентрация, г/л	рН	Режим		Примечания
			температура, °С	продолжительность, мин	
1. Вода дистиллированная или конденсат	—	5—6,5	90—95	20—30	рН поддерживается введением 1 г/л ацетата аммония, уксусной кислоты, карбоната натрия или аммиака водного
2. Водяной пар под давлением в автоклаве	—	—	100—160	30—60	Режим особенно эффективен для покрытий, полученных в щавелевой кислоте
3. Бихромат натрия (или калия)	40—55	4,5—5,5	90—95	20—25	Покрытия окрашиваются в желтоватые тона
4. Бихромат калия	15	6,5—7,5	90—95	5—6	Ускоренный способ уплотнения
Натр едкий	3	—	90—95	20—25	При уплотнении не образуется белесых пятен. рН ванны не меняется
5. Нитрат аммония	10	—	90—95	20—25	
Гидрофосфат аммония	0,05	—	90—95	20—25	
6. Ацетат никеля	5	5,7—9	90—95	15—30	Для защитных и защитно-декоративных покрытий
Ацетат кобальта	1	—	90—95	15—30	
Борная кислота	8	—	90—95	15—30	
7. Ацетат никеля	0,3—10	5—6,5	85—100	20—40	Для безналетного уплотнения цветных, химически и электрохимически окрашенных покрытий
Сульфосалициловая кислота	0,02—1,2	—	85—100	20—40	
Пероксид водорода	0,01—2	—	85—100	20—40	
Синтамид	0,03—5	—	85—100	20—40	
Сульфаниол	0,05—5	—	85—100	20—40	
8. Силикат натрия	50	—	90—100	30	Для защиты изделий от обледенения
9. Органические лаки, смолы, воски, минеральные масла, стеариновая кислота	—	—	30—70	—	Для временной защиты, улучшения электроизоляционных свойств

15

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ [15.1 — 15.25]

15.1. ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность требует от гальванотехники нанесения металлических покрытий на неметаллические материалы, в том числе и на диэлектрики. К таким материалам относятся пластмассы, металлизация которых в последнее время приобрела

широкие масштабы (десятки миллионов квадратных метров в год), стекло, кварц, керамика, слюда, ферриты, графит, алмазы, углеродные волокна, активированные угли, полупроводники (Si, GaAs, Se), а также резина, дерево, кожа, гипс, ткани, воск, растения, насекомые.

Целью металлизации неметаллов является получение композиционных материалов и отделка поверхности металлом с приданием новых свойств изделиям — функциональных (электро- и теплопроводность, поглощение и отражение света или радиоволн, твердость и износостойкость) или декоративных (вид металла или металла с конверсионным покрытием). Неметаллические материалы подвергают металлизации в виде деталей (окунанием в растворы) и в виде лент, нитей и порошков, которые требуют специального оборудования и специфических приемов выполнения операций.

Для металлизации диэлектриков применяют различные способы, среди которых в отдельные группы можно выделить:

механические — покрытие формируют заранее в виде фольги или слоя требуемой конфигурации, например гальванопластически, и затем крепят его к поверхности диэлектрика;

физические — металл вначале превращают в пар (вакуумная металлизация) или жидкость (металлизация окунанием и обрызгиванием) и наносят на покрываемую поверхность, где образуется его компактный слой;

химические — металл образуется в ходе химической реакции, протекающей на покрываемой поверхности.

Химические способы металлизации в свою очередь подразделяют по виду среды, в которой протекает реакция металлизации (*газофазная, в растворах, в твердой фазе*), или по типу металло-генной реакции: *разложение* (термолиз, электролиз, фотолиз, радиоллиз) или *восстановление* (различается по восстановителю — водород, гипофосфит, борогидрид, формальдегид и т. п.).

Для каждого способа металлизации существуют свои определенные требования к покрываемому материалу, оборудованию, технологическим приемам. Различны и свойства получаемых покрытий и покрытых ими изделий (толщина, морфология, физические и химические свойства, долговечность, работоспособность, прочность сцепления).

При металлизации химическим способом неметаллы чаще всего покрывают серебром, медью, никелем, сплавами Ni—Co, золотом, оловом, родием, иногда палладием, платиной, свинцом, реже алюминием, хромом. При химико-гальванической металлизации на электропроводный подслой наносят многослойные покрытия, состоящие из слоев матовой и блестящей меди, никеля, хрома, олова, цинка, иногда золота, серебра или композиционные покрытия.

Процесс химической и химико-гальванической металлизации неметаллов включает следующие основные стадии:

подготовка поверхности — предварительная обработка (очистка, обезжиривание, травление) и активация в случае химической металлизации для образования электропроводного подслоя;

образование электропроводного подслоя химической металлизацией; осуществляется осаждением полупроводниковых слоев или нанесением электропроводного лака, эмали и т. п.;

нанесение металлических покрытий гальваническим способом; *отделка*, состоящая из пассивирования, окрашивания, промывки, высушивания и консервации, если она необходима.

В зависимости от металлизированного материала каждая из этих стадий имеет специфические особенности.

В настоящее время химико-гальваническим способом металлизуют не только АБС-пластики, но и другие пластмассы: полифениленоксид, полипропилен, полисульфон, полиакрилы, капрон, эпоксидные смолы.

15.2. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

Способы подготовки поверхности и металлизации зависят как от назначения изделия, так и от вида материала, величины и формы детали. Для металлизации по возможности выбирают монолитные и чистые материалы. Пористые материалы пропитывают порозакрывающими составами или металлизуют, нанося электропроводные эмали. Форма деталей, подвергаемых химико-гальванической металлизации, должна отвечать требованиям равномерного распределения тока по поверхности и равномерной толщины осаждаемых покрытий, а также требованиям минимального уноса электролита. Места контактов предусматриваются при конструировании деталей.

Металлизируемые пластмассовые детали должны изготавливаться из однородного сырья (содержание чистого вторичного не более 25 %), незагрязненного и сухого; прессование, литье под давлением или экструзию следует проводить при возможно более высокой температуре, обеспечивающей максимальную текучесть, но не приводящей к термодеструкции, и при наименьшем давлении для медленного заполнения формы, при котором сводятся к минимуму ориентация и внутренние напряжения. Обработку проводят в чистых, хорошо отполированных до зеркального блеска (11—12-й класс чистоты поверхности) пресс-формах, конструкция которых позволяет: нагревать и охлаждать формы с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$; иметь литниковые каналы достаточно большого сечения (для АБС-пластиков 0,2—0,15 мм²/г), чтобы легко заполнять форму; иметь технологические уклоны, позволяющие легко извлекать детали (для АБС-пластиков — не менее 1° , для полиэтилена, полипропилена, полиацеталей, полиакрилов — $0,25^\circ$, для полиамидов — $0,12^\circ$).

Рекомендации относительно формы отдельных элементов пластмассовых деталей, предназначенных для металлизации:

Плоские поверхности, стенки. Площадь не более 10 см²; толщина не менее 2 мм, как можно более равномерная; разность толщин не более двукратной; выпуклость 0,1—0,2 мм/см.

Торцы, кромки. Желательны округлые буртики общей толщиной меньше 1,5 толщины стенки.

Ребра жесткости. Нежелательны. Недопустима прямоугольная форма ребер. Толщина не более 0,6, высота — 2 толщины стенки. Радиус у основания 0,5—1,0 мм.

Радиусы закругления. Внутренние 3 мм, внешние 1,5 мм (0,4—0,8 толщины стенки, но не менее 0,5 мм).

Углы. Предпочтительны возможно большие. Острые и прямые нежелательны. Для прямых углов закругление не менее 0,3—0,8 мм.

Отверстия, углубления. Круглого сечения, ~0,5 глубины. Лучше сквозные. Радиус закругления дна не менее 3 мм.

Пазы. Ширина в три раза больше глубины. Нежелательна прямоугольная форма.

Решетки. Ширина отверстия равна ширине перемычки и в два раза меньше толщины. Ширина перемычки не менее 1,5 мм. Желательные уклоны в 5° и изгиб решетки (радиус кривизны в 5—10 раз больше ширины решетки).

Резьба. Грубая и метрическая (М5, М8). Отверстие на 30 % длиннее нарезки.

Надписи. Выпуклые, высотой в 0,3—0,5 мм с уклоном ~65°. Шрифт закругленный.

Остаточная влажность для АБС-пластиков, поликарбоната должна быть не более 0,05 %.

Для пластмассы АБС-2020, наиболее широко подвергаемой металлизации, рекомендуется следующий режим переработки литьем под давлением:

Температура расплава, °С	250—260
Удельное давление впрыска, МПа	120
Продолжительность впрыска, с	8—10
Температура пресс-формы, °С	75—80
Выдержка под давлением, с	20
Продолжительность охлаждения в форме, с	30

После переработки детали выдерживают не менее 48 ч при комнатной температуре или подвергают термообработке при 80 °С в течение 2—4 ч.

При обработке, хранении и транспортировке деталей на участок металлизации следует строго соблюдать чистоту (работать в хлопчатобумажных перчатках, детали упаковывать в закрываемые ящики с гнездами для каждой из них или каждую заворачивать в мягкую бумагу).

15.2.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА

Механическая подготовка

Для зачистки и снятия с поверхности посторонних веществ неметаллы иногда подвергают механическому шлифованию — матированию (зашкуриванию, обработке войлочными, фетровыми или полотняными кругами, крацеванию, сухой или мокрой галтовке, струйно-абразивной обработке). Для этого используют обычные в гальванотехнике средства.

Степень шероховатости неметаллической подложки в значительной степени влияет на качество металлизированного изделия.

Обезжиривание

Для удаления с поверхности слабо связанных с матрицей посторонних веществ (загрязнений — органические неполярные и полярные вещества, оксиды, соли, адсорбированные газы и ионы) применяют промывку органическими растворителями и щелочными растворами, используя механическое воздействие и ультразвук¹.

Источником загрязнения поверхности пластмасс является не только внешняя среда, откуда на поверхности попадают масла, смазка пресс-форм, пот, жиры, апереты, пары растворителей, пыль, абразивы, микроорганизмы, но и их основа, содержащая мономеры, пластификаторы, стабилизаторы, красители, продукты деструкции и другие примеси. Выдержка деталей после их формирования в течение 2 сут в некоторой степени способствует удалению этих внутренних загрязнений.

Для обезжиривания пластмасс применяют только те органические растворители, которые не растворяют их и не вызывают сколько-нибудь значительного набухания. Незначительное набухание (порядка 1 мг/см³) в некоторых случаях даже желательно как средство, стимулирующее последующее травление. Рекомендации по применению наиболее распространенных растворителей для обезжиривания:

Этиловый спирт — для полистирола и его сополимеров, полиметилметакрилата.

Метиловый спирт — для поликарбоната, полистирола, поливинилхлорида, полиакрилатов, эпоксидных смол, аминопластов, фенопластов.

Ацетон — для полиолефинов, поливинилхлорида, фторопласта, полиэфиров, полиформальдегида, фенопластов.

Трихлорэтилен — для поликарбоната, полистирола и его сополимеров, поливинилхлорида, полиамидов, фенопластов.

Ксилол — для полиолефинов, фторопласта.

Фреон 113 — для большинства пластмасс.

Для удаления разделительных смазок пресс-форм (смесь глицерина со спиртом, касторовое масло или стеарат цинка) с поверх-

¹ Составы и методы подробно описаны в разделе 4.

ности пластмассовых деталей можно пользоваться смесью, объемная доля компонентов в которой, %: этанола 50, этилацетата 25, бутанола 15, целлозольва 10.

Для обезжиривания поверхности стекла, кварца, ситалла, керамики используют пары изопропилового спирта.

Наиболее часто для обезжиривания неметаллов, в том числе и пластмасс, применяют щелочные растворы гидроксидов (100—200 г/л), фосфатов (10—30 г/л) или карбонатов (2—20 г/л), содержащие поверхностно-активные вещества (синтанол ДТ-7 или ДС-10, мыло, сульфолон НП-1, НП-3, ДС-РАС, смачиватель ДБ, контакт Петрова, алкамон ОС-20 и др.) в количестве от 1 до 50 г/л. Эффективная очистка поверхности достигается при температуре 40—80 °С и интенсивном перемешивании в течение 10—20 мин.

Иногда для обезжиривания используют также эмульсии растворителя (керосина, фреона 113) в слабощелочном растворе или щелочные растворы окислителей (нитратов, нитритов, хлоридов до 20—30 г/л).

Широко применяются готовые препараты бытового назначения и выпускаемые для промышленного применения: лабомит-101, триас А, КМ-1, деталин, МС-6, МЛ-51, МЛ-52, аполир К, КМ-20, «Прогресс».

При обезжиривании пластмасс щелочными растворами ПАВ их поверхность часто покрывается микротрещинами, что способствует травлению и увеличивает прочность сцепления металлического покрытия с основой.

При чистой поверхности пластмассовые детали подвергают травлению без обезжиривания.

Керамические и другие негорючие материалы обезжиривают прокаливанием при высокой температуре (до 1000 °С), а электропроводные неметаллические материалы (например, углеродные волокна) обезжиривают анодной обработкой в электролите.

Для оценки чистоты поверхностей применяют тест на равномерность смачивания распыляемой водой (0,1 монослоя) или на разрыв смачивающей поверхность водяной пленки, остающейся после медленного извлечения из дистиллированной воды (чувствительность порядка одного монослоя загрязнений). Для оценки чистоты поверхностей с малым поверхностным натяжением методы смачивания непригодны. Для оценки чистоты поверхности пластмассовых деталей можно использовать тест восстановления ими перманганата калия в кислой среде до диоксида марганца, при котором поверхность окрашивается в бурый цвет; по равномерности этого цвета судят о чистоте поверхности.

15.2.2. ТРАВЛЕНИЕ

Эффективность металлизации неметаллов и качество металлизированных изделий в основном зависят от эффективности травления поверхности, которая приобретает специфическую микропористую

структуру и особые физико-химические свойства (количество полярных групп на неполярных пластмассах увеличивается до 10^{24} на 1 м^2). Для такой модификации поверхностей неметаллов применяют физические и химические способы воздействия на поверхностные слои материала.

<i>Физические</i>	<i>Химические</i>
	<i>Разрушающие</i>
Смывание — сдувание	Радиационное и разрядное облучение
Стирание	Ионная бомбардировка
Придание шероховатости	Травление растворами
Скалывание	Абляция плазмой или пламенем
	<i>Формирующие</i>
Рекристаллизация	Окисление — восстановление
Ориентация	Введение функциональных групп
Набухание	Пришивка полимеров
Формирование	Окрашивание

Ионную бомбардировку, облучение и воздействие электрическими зарядами на практике применяют только в специальных случаях для плоских материалов (пленок, плат) или небольших изделий (прутков, проводов). Отечественная промышленность выпускает для этой цели специальные установки: УР-1, Разряд-1, Разряд-101, Разряд-102, Разряд-103, Разряд-201.

Редко применяется и обработки пламенем.

Наибольшее распространение получили методы химического травления в агрессивных растворах сильных щелочей, кислот и окислителей, иногда и восстановителей, действие которых основано на реакциях окисления-восстановления, гидролиза, дегидрирования, деполимеризации. В зависимости от распределения продуктов травления различают процессы с полным удалением продуктов (гладкое травление при равномерном и чистое травление при неравномерном избирательном травлении) и конверсию, когда на поверхности остается слой продуктов реакции превращения основы.

Более детальная и практически удобная классификация способов травления основана на химической природе травящего агента. Из окислителей наиболее широкое распространение получили растворы хромовой кислоты (хромовые смеси), азотная кислота и кислые или щелочные растворы перманганата калия. Из восстановителей применяется раствор металлического натрия в тетрагидрофуране, нафталине, жидком аммиаке, диметилсульфоксиде. В качестве гидролизующих агентов используют растворы щелочей и кислот. Иногда для травления применяют и газообразные агрессивные вещества: триоксид серы, хлор, бром.

Хромовая кислота

На практике используют большое число различных составов, приготовленных из хромового ангидрида, воды и кислоты, чаще всего серной. Среди смесей хромовой и серной кислот можно выделить три типа растворов, применяемых для травления пласт-

масс и обработки поверхности других неметаллических материалов. При малом содержании серной кислоты (массовая доля 0—10 %) в насыщенных CrO_3 растворах (первый тип) травление многих пластмасс на основе полистирола протекает с большой скоростью и без перетравливания. Насыщенные CrO_3 растворы 30 ± 10 %-ной серной кислоты (второй тип) тоже травят почти без перетравливания, но с меньшей скоростью, и требуют нагрева до 60—80 °С. Для травления АБС-пластиков при 60—75 °С в течение 10—20 мин применяют раствор, содержащий равное количество (400 г/л) CrO_3 и H_2SO_4 . Насыщенные растворы CrO_3 или солей хромовой кислоты (бихромата калия или аммония) и концентрированной 80 ± 5 %-ной серной кислоты (третий тип) травят почти все пластмассы при повышенной температуре (60—80 °С) со средней скоростью порядка нескольких сот миллиграммов с 1 м^2 в секунду, и после 2—5 мин на поверхности легко травящихся пластмасс (АБС-пластмасс) происходит перетравливание (поверхность становится механически малопрочной, и прочность сцепления металлического покрытия с ней снижается).

Хромовокислые растворы травления чувствительны к присутствию в них хрома (III). При его концентрациях, превышающих 30—50 г/л, растворы практически перестают травить пластмассу. Однако небольшие концентрации хрома (III) желательны, так как улучшают сцепление металла с пластмассой. Для регулирования процесса травления в смесь хромовой и серной кислот вводят фосфорную кислоту (около 200 г/л), соли металлов (~ 1 —2 г/л Fe, Cu, Mo, W, Pd, Ag), окислители (~ 10 г/л NaBrO_3 , KMnO_4), поверхностно-активные вещества (например, хромин).

Азотная кислота

Концентрированная азотная кислота энергично травит почти все пластмассы, за исключением фторопласта, и многие другие неметаллические материалы. Однако выделяющиеся оксиды азота часто проникают глубоко в материал и, редиффундируя после металлизации, портят покрытие.

Травление азотной кислотой применяют как вспомогательное средство для улучшения травимости. Для травления трудно металлизировемых металлов и керамики применяют смеси азотной кислоты с соляной и серной: для константана — $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1$, для бронзы фосфористой — $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 2$.

Перманганат калия

Для травления используют горячие (40—70 °С) растворы (5—50 г/л) перманганата калия в разбавленной и концентрированной серной кислотах. При этом на окисляемой поверхности осаждается бурый диоксид марганца, который снимают, промывая концентрированной соляной кислотой или растворами щавелевой кислоты. Более сильными окислительными свойствами обладают рас-

творы перманганата калия в фосфорной кислоте. Используют также и щелочные растворы перманганата калия ($\sim 5\%$), в которых травят при повышенной температуре ($\sim 60^\circ\text{C}$) в течение 5—60 мин.

Растворы натрия

Для травления исключительно химически стойкого фторопласта, а иногда и поливинилхлорида, применяют растворы 0,4—15 %-ного натрия или его антраценовых, нафталиновых комплексов в жидком аммиаке, тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде. После такого травления при комнатной температуре (5—15 мин) поверхность промывают ацетоном, спиртом или уксусной кислотой, а затем водой.

Едкие щелочи

Травление в расплавах и в водных или спиртовых растворах едкого натра или едкого кали применяют для обработки поверхности стекол и легко гидролизующихся пластмасс, таких как поликарбонат, полиацетамин, полиимиды, фенопласты. Для увеличения эффективности травления полиэфиров и полиимидов в раствор щелочи добавляют этилендиамин или другие амины, а также поверхностно-активные вещества. Травление поверхности полиэфиров значительно ускоряет облучение ультрафиолетовым светом или ускоренными частицами (вытравливание треков). Для придания поверхности большей гидрофильности иногда используют после травления обработку щелочным раствором.

Кислоты

Растворами кислот травят легко гидролизующиеся пластмассы (полиэфиры, полиметилметакрилаты, полисульфоновые), керамику и стекла. Для травления последних обычно используют смеси кислот на основе плавиковой (1 : 4 с серной кислотой или 1 : 2 : 1 : 1 с серной, соляной кислотами и водой). Для травления эпоксидных смол применяют смеси серной кислоты с плавиковой (от 8 : 1 до 2 : 1). Многие пластмассы легко подвергаются сульфированию при обработке концентрированной серной кислотой или олеумом. Полистирольные, полиамидные, полиацетали и полиэфирные материалы перед металлизацией обрабатывают смесью серной и фосфорной кислот (10 : 1).

Триоксид серы

Эффективным газообразным травителем является триоксид серы, под действием которого поверхность многих пластмасс (сополимеры стирола, поликарбонат, полиолефины) в течение нескольких десятков секунд при комнатной температуре приобретает гидрофильные свойства и становится микрошероховатой, что обеспечивает прочное сцепление металлических покрытий с основой.

Оценка травленной поверхности

Несмотря на большое количество и разнообразие средств травления поверхностей различных материалов перед металлизацией в каждом случае приходится состав раствора и режим травления подбирать экспериментально, так как адгезионные свойства травленной поверхности в значительной степени зависят от предыстории материала (вида сырья, способа его переработки в детали, хранения деталей и т. п.). Так как прочность сцепления металлических покрытий в основном зависит от механического зацепления, т. е. от микроструктуры образующегося при металлизации промежуточного слоя, то хорошо протравленная поверхность должна быть микрошероховатой (в профилограмме расстояние между впадинами и вершинами порядка нескольких микрометров, под микроскопом — губчатая поверхность; электронномикроскопические исследования показывают каверны диаметром в несколько микрометров; стенки каверн содержат более мелкие углубления). Однако оптимальная структура для наиболее прочного и надежного сцепления определяется механическими свойствами подложки и металла покрытия, которые приходится сочетать эмпирическим путем. Оценка свойств производят путем определения прочности сцепления покрытия с основой и устойчивости к термошокам металлизированного изделия.

Для определения прочности сцепления изменяют усилие при отрыве со скоростью 0,1—0,2 см/мин приклеенного (припаянного) к покрытию стержня или при отслаивании под прямым углом с постоянной скоростью (1—5 см/мин) покрытия в виде полоски одинаковой ширины (0,3; 1; 2,5 см) или расширяющейся полоски при постоянном усилии (подвешенным грузиком) до прекращения отслаивания. Максимальная величина прочности сцепления ограничивается механической прочностью подложки и металлического покрытия.

Термошоки осуществляют попеременным нагреванием и охлаждением металлизированного изделия, вследствие чего возникают термические напряжения, которые при недостаточно прочном сцеплении или неблагоприятной структуре промежуточного слоя разрушают его; покрытие отслаивается, что проявляется в виде вздутий, шелушения или трещин. Для проведения термошоков предложено много различных режимов.

В качестве неразрушающего метода оценки прочности связи покрытия с основой используют метод акустической эмиссии с регистрацией величины амплитуды и частоты сигналов.

15.3. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ

15.3.1. ХИМИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ

Методами химической металлизации из водных растворов можно получить слои металла на любой поверхности, если она устойчива в растворе металлизации. Растворы химической металлизации —

это метастабильные растворы, содержащие водорастворимое соединение металла и восстанавливающий агент. Иногда восстановителем служит сам покрываемый материал (иммерсионная металлизация металлов и неметаллов). В настоящее время химическим способом можно получить покрытия из более чем десяти металлов и нескольких десятков их сплавов, а также композиционные покрытия весьма разнообразного состава. Можно получить металлические покрытия, выравнивающие шероховатость основы и даже блестящие. Толщина покрытий колеблется от 0,01 до 100 мкм. Они могут быть использованы как финишные покрытия и как электропроводные подслои для нанесения гальванопокрытий.

Для инициирования автокаталитической реакции химической металлизации необходимо покрываемую поверхность сделать каталитически активной. На материалах, обладающих некоторой электропроводностью, активацию можно осуществить в самом растворе химической металлизации, сообщая кратковременный (0,5—1 мин) катодный импульс, во время которого на поверхности осаждается небольшое количество металла, достаточное для поддержания автокаталитической реакции химической металлизации. Диэлектрики приходится подвергать специальной, иногда довольно сложной обработке — активации.

Активация

Поверхность диэлектриков можно активировать физическими и химическими методами. К физическим относятся метод изготовления специальных материалов для металлизации, содержащих 1—5 % активатора-каталитически активного металла (Pd, Ag) или вещества, которые легко превращаются в катализаторы при специальной обработке — акселерации. Слой активатора формируют напылением или конденсацией в вакууме, а последующую акселерацию осуществляют нагреванием или облучением.

Химические методы, которые более удобны, разделяют на *классический способ*, состоящий из сенсibilизирования поверхности в растворах солей олова (II), промывки водой и активирования в растворах солей палладия или серебра, и методы *прямого активирования*, когда поверхность обрабатывают раствором катализатора в виде ионов растворимого соединения или в виде коллоидных частиц, а также растворами травления — активирования, содержащими соли серебра или палладия. Методы прямого активирования обычно требуют акселерации для эффективного инициирования реакции химической металлизации.

Разные поверхности имеют различную способность к активации, так как обладают различной способностью сорбировать активатор. Кроме того, они обладают различной способностью усиливать или ослаблять каталитическую активность активатора. Труднее всего активировать гладкие гидрофобные поверхности фторопласта и ему подобных материалов, легче — гидрофильные микрошероховатые поверхности или пористые поверхности дерева,

бумаги. Большая пористость тоже нежелательна, так как в этом случае трудно смывать остатки растворов активирования, которые препятствуют процессу металлизации или разлагают растворы химической металлизации.

Способы активирования различаются также по силе активирования, а растворы химической металлизации — по чувствительности к активации. Последняя может меняться от бесконечно большой, когда металл осаждается на любую поверхность, до нулевой, когда и каталитически активная поверхность не покрывается металлом в слишком сильно застабилизированном растворе химической металлизации.

Качественной мерой активности поверхности может служить эффективность активации, выражаемая величиной, обратной периоду индукции реакции химической металлизации. Иногда активность поверхности оценивается ее долей, которая покрывалась металлом.

Эффективность активации обычно связана прямой зависимостью с количеством активатора на поверхности. В стабильных растворах химической металлизации наблюдается такое явление, когда металлом покрываются лишь те поверхности, которые имеют достаточную и необходимую минимальную активность, т. е. если при достаточно продолжительном контакте поверхность не покрывается металлом, то она не покроеется и в дальнейшем.

Это явление используют для селективной металлизации, например, когда нужно покрыть металлом пластмассовые детали и не металлизировать монтажные подвески, материал которых сорбирует меньшее количество активатора.

Для сенсibilизирования — вспомогательной операции при активации поверхности — обычно применяют кислые или щелочные растворы солей олова (II), в которые погружают сенсibilизируемую поверхность на несколько минут и промывают водой. При промывании водой соли олова гидролизуются и на поверхность оседают довольно значительные количества (до десяти миллимолей на 1 м^2) малорастворимых продуктов гидролиза, образующих сплошной слой толщиной в несколько сот нанометров. Поверхность становится гидрофильной и способной связывать ионы благородных каталитически активных металлов, восстанавливая их или образуя малорастворимые соединения, которые крепятся к сенсibilизированной поверхности (от 0,5 до десятков миллиграммов на 1 м^2).

Для сенсibilизирования поверхности перед химическим серебрением, которое осуществляется без активирования, так как сенсibilизированная поверхность восстанавливает серебро при окунании в раствор серебрения, обычно применяют разбавленные растворы солей олова (0,05—1 % $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Для химического меднения, никелирования или осаждения других металлов применяют растворы сенсibilизирования, содержащие, г/л: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 40 ± 20 , HCl (конц.) — 40 ± 20 .

Для усиления эффекта сенсibilизирования в раствор сенсibilизирования вводят некоторое (~ 5 г/л) количество хлорида олова (IV), промывание осуществляют горячей водой или слабощелочными растворами карбоната натрия, аммиака. Излишне большое количество продуктов гидролиза солей олова (II) на поверхности приводит к осаждению рыхлых, малопрочных покрытий металлом.

Для активирования после сенсibilизирования применяют разбавленные растворы солей палладия или серебра. Обычно пользуются слабокислыми растворами хлорида палладия (0,01—5 г/л), так как они подходят для иницирования реакции химической металлизации во всех растворах независимо от природы осаждаемого металла и применяемого восстановления. Кроме того, из-за небольших концентраций солей палладия в растворе активирования их расход сравнительно мал, и использование палладия экономически выгоднее, чем других металлов-активаторов.

Классический способ активации, несмотря на универсальность и относительно большую силу активации, имеет тот технологический недостаток, что приходится иметь дело с двумя растворами (сенсibilизирования и активирования), первый из которых быстро окисляется кислородом воздуха, а второй загрязняется соединениями олова; контроль-корректирование этих растворов затруднителен. Поэтому в последнее время все чаще применяют метод прямого активирования, при котором сама травленая поверхность пластмассы действует как сорбент ионов каталитически активного металла или его коллоидных частиц.

Для активирования сенсibilизированной поверхности применяют слабокислые (HCl 5 мл/л) разбавленные растворы хлористого палладия (0,1—1 г/л) или аммиачные (25 %-ный NH_4OH 15—20 мл/л) растворы солей серебра (1—2 г/л) перед меднением. Детали обрабатывают 1—2 мин при комнатной температуре. Активированная поверхность имеет темно-бурый или серый оттенок. Содержание палладия на поверхности порядка 0,5—20 мг/м², т. е. в 5—10 раз меньше количества соединений олова на поверхности после сенсibilизирования. Для усиления эффективности операции сенсibilизирования-активирования ее повторяют несколько раз. Следует помнить, что это снижает прочность сцепления, так как активационные слои механически не прочны. В мокром виде они легко стираются даже при сравнительно легком воздействии (губкой, ватой, тканью).

Для прямого ионного активирования чаще всего травленой поверхности пластмасс, способной сорбировать значительные количества металла (до 1 г/м²), применяют слабокислые ($\text{pH} = 1 \div 5$) растворы хлорида палладия (2 г/л) или нитрата серебра (10 г/л). Количество оставшегося на поверхности каталитически активного металла зависит от его концентрации в растворе, продолжительности и температуры активирования. Активирование

проводят в сульфатных (30 %-ных) растворах палладия (1 г/л) при 40—80 °С в течение 3—30 мин.

Для травления-активирования в насыщенную триоксидом хрома 30 %-ную серную кислоту вводят 0,5 г хлорида или сульфата палладия; время обработки 5—15 мин при 60 ± 5 °С.

Для усиления эффективности активации после ионного прямого активирования или травления — активирования промытые водой поверхности подвергают акселерации в растворе восстановителя (5—15 %-ном растворе гипофосфита натрия) в течение 2—5 мин при комнатной или повышенной (40—80 °С) температурах. Используют также щелочные растворы борогидрида натрия (0,1—0,2 %), диэтиламиноборана (0,05—0,2 %), гидразина (0,1—5 %). Акселерация значительно сокращает период индукции, увеличивает скорость осаждения металлического покрытия и предохраняет растворы химической металлизации от загрязнения активатором и разложения.

Для прямого коллоидного активирования применяют растворы, получаемые смешиванием растворов хлорида палладия и хлорида олова, которые имеют состав, г/л:

PdCl ₂	0,1—10
SnCl ₂	10—100
HCl (концентрированная)	25—120
KCl (NaCl)	100—280

В таком растворе поверхность после травления, промывки в воде и соляной кислоте (чтобы не вносить воды) обрабатывают при комнатной температуре в течение 3—10 мин. После промывки проводят акселерацию, во время которой с поверхности смывают избыток соединений олова. Для этого используют 2—4 %-ные растворы едкого натра или 10 %-ный раствор соляной кислоты, в которые погружают детали на 2—3 мин. Активированные коллоидными растворами поверхности содержат от 0,05 до 0,5 мг Pd/м².

Осаждение металла

Химическое осаждение металлопокрытий на подготовленную поверхность неметаллов осуществляют погружением в раствор металлизации или обрызгиванием поверхности (аэрозольная металлизация). Погружаемые детали укрепляют на подвесках или загружают в барабаны, корзины, колокола. При металлизации на подвесках необходимо, чтобы отношение площади покрываемой поверхности к объему раствора было в пределах 2—4 дм²/л. При металлизации насыпью, особенно порошковых материалов, это соотношение увеличивают до 100 дм²/л. При этом используют растворы одноразового применения, из которых металл осаждают полностью и вследствие этого не проводят корректирования раствора для повторного его применения. Используя растворы травления — активирования до полного истощения и совмещая акселерацию с химической металлизацией, можно процесс нанесения металлического покрытия сократить до двух стадий, осу-

ществляемых полностью истощаемыми растворами без корректировок и анализов.

При аэрозольной металлизации также используют растворы до полного их израсходования без корректирования. Применение аэрозольного способа требует специального оборудования, работающего с помощью сжатого воздуха (0,3—0,4 МПа) с двустольными или трехствольными пистолетами разбрызгивания растворов. Можно применять краскораспылители КРМ, КРУ, КР-10, О-37А. Аэрозольный способ чаще всего применяют для серебрения больших поверхностей.

При работе со стабильными корректируемыми растворами, кроме регулирования pH ($\pm 0,1$), температуры ($\pm 2^\circ\text{C}$), концентраций компонентов ($\pm 20\%$), растворы необходимо фильтровать до 10 объемов в 1 ч через фильтры, задерживающие частицы больше 1 мкм, и перемешивать раствор. Перемешивание воздухом не всегда желательно, так как затрудняет начальные стадии осаждения металлов и вызывает пассивирование покрытия.

Ванны для растворов химической металлизации должны иметь химически стойкое и инертное покрытие. Для предотвращения осаждения металла на стенки ванн из коррозионностойкой стали применяют пассивацию азотной кислотой и анодную защиту, поддерживая потенциал стенок положительнее потенциала осаждающегося на деталях покрытия.

При химическом никелировании больших емкостей или серебрении больших плоских поверхностей зеркал они сами используются как сосуд для раствора металлизации, стенки которого перед металлизацией подвергают травлению и активированию.

15.3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ

Электрохимическое осаждение металлических покрытий на неметаллические материалы складывается из двух стадий:

— очистки и подготовки поверхности электропроводных материалов (графита, углеродных волокон, полупроводников, оксидов) и подготовки путем нанесения электропроводных подслоев на неэлектропроводные материалы (диэлектрики);

— монтажа на подвески или загрузки в барабаны (колокола) и гальваническое нанесение покрытий.

Современные методы подготовки поверхности и селективной металлизации позволяют обе стадии осуществлять непрерывно на одной линии (химико-гальваническая металлизация), что позволяет механизировать и автоматизировать процесс. Другие приемы образования электропроводного подслоя менее удобны, так как не позволяют автоматизировать процесс металлизации.

Электропроводные подслои

В качестве электропроводного слоя для электрохимической металлизации неметаллических материалов используют химически осажденные тонкие (0,1—0,3 мкм) слои металла. Чаще всего для

этого используют медь или никель, реже серебро, сплавы никель—кобальт или другие металлы. Поверхностное электросопротивление таких слоев — порядка 0,1—1,0 Ом/□.

Электропроводный подслой металла можно наносить конденсацией в вакууме на деталь, покрытую грунтовочным лаком.

В качестве электропроводных слоев на неметаллических материалах можно использовать пленки полупроводников (диоксида олова, сульфидов меди, свинца, серебра). Сульфид меди получают путем импрегнирования материала серой из раствора в органическом растворителе или в щелочи с последующей обработкой в растворе, содержащем ионы меди (I) и меди (II), или путем попеременной обработки покрываемой поверхности растворами полисульфидов и ионов меди, а также путем разложения метастабильных растворов сульфидов. Электросопротивление таких слоев 0,1—10 кОм/□, поэтому электроосаждение первых слоев металла (затяжка) должно быть проведено при малых плотностях тока в подходящем электролите, например сульфид меди в электролите никелирования.

Как электропроводный слой для электрохимического осаждения металлических покрытий используют электропроводные эмали АС-588, ХС-928, ХС-973, ЭП-977 и др. с удельным электросопротивлением от 0,1 мкОм·м до 0,1 кОм·м. Их наносят обычными для лакокрасочных материалов способами в 2—3 слоя и подвергают термообработке. Затяжку проводят в кислых электролитах меднения или никелирования.

Для придания электропроводности неметаллическим материалам в их состав вводят не менее 20 % электропроводных наполнителей (сажу, частицы металла, порошки полупроводников).

Электроосаждение металла

Хотя для металлизации неметаллов используют обычные (стандартные), применяемые в гальванотехнике электролиты, сам процесс имеет специфические особенности из-за малой электрической проводимости подслоев и в некоторых случаях малой плотности покрываемых материалов, вследствие чего они всплывают в электролите. Для погружения таких деталей приходится применять утяжеленные подвески и специальные погружаемые колокола, а в барабанах — подвод катодного тока оборудовать в верхней части.

Для обеспечения равномерной и сплошной затяжки гальванопокрытием электропроводного подслоя приходится более тщательно выбирать места контактов и более тщательно изготавливать контакты (коррозионностойкая сталь), количество которых не должно быть менее чем одного на 1 дм². Во избежание «подгорания» покрытия в области контакта из-за биполярного эффекта затяжку проводят при малой катодной плотности тока (0,1—0,5 А/дм²) с постепенным ее увеличиванием в течение 5—

10 мин. Иногда осаждение проводят из разбавленных электролитов никелирования.

Электролиты, применяемые для осаждения укрепляющего покрытия, не должны быть химически агрессивными по отношению к неметаллическому материалу и к электропроводному подслою. Непригодны сильно кислые или сильно щелочные, а также сильно комплексообразующие цианидные, ЭДТА и т. д. Применение горячих электролитов нежелательно.

Технологию нанесения многослойных гальванических покрытий на неметаллические материалы определяют требования заказчика и назначение изделия. При химико-гальванической металлизации пластмасс наиболее часто применяют следующие технологические схемы: Хим. М (или Хим. Н). МЗ (или НЗ). М 20 б. Н7б.Х; Хим Н.НЗ. Н15 б. Х; Хим. Н. Ц 12 б; Ц 12 б; Хим. М. М12. Ср12; Хим. М. М25. О-Ви 12.

Оборотная сторона серебряных зеркал покрывается медью и свинцом. На углеродные волокна для производства композиционных материалов наращивают покрытия из никеля.

Финишная обработка металлических покрытий на неметаллических материалах такая же, как и на металлических.

Для снятия металлических покрытий с бракованных изделий применяют обычные для гальванотехники средства химического травливания покрытий. Нежелательно применение растворов, в которых выделяются газообразные агрессивные вещества; они могут диффундировать в неметаллический материал деталей и испортить их для повторной металлизации.

15.3.3. ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ

При металлизации неметаллических материалов часто возникает задача нанесения металлических покрытий на отдельные участки покрываемой детали или на отдельные виды совместно обрабатываемых материалов, а также исключение металлизации вспомогательной оснастки (подвесок, корзин, барабанов, стенок ванн и т. п.). Для этого применяют защитные лаки типа пластизола, которые не подвергаются травлению и вследствие этого трудно активируются. Не покрываемые места можно защитить липкой лентой, фоторезистом, механическими прижимами, а также гидрофобизацией или нанесением ингибитора реакции металлизации (соединения серы — сульфиды, сильные окислители — диоксид марганца и др.).

Иногда удобнее пользоваться избирательной активацией покрываемых участков нанесением активатора в виде чернил, лака или 1 %-ного раствора хлорида палладия в летучем органическом растворителе (спирте). Применяют фотохимические способы оксидирования или акселерации сенсibilизированной-активированной поверхности, а также избирательное травливание активатора с поверхности азотной кислотой, раствором хлорида железа (III) и т. д.

Некоторые методы избирательной металлизации применяют в самом процессе металлизации, например погружая в раствор лишь те места, которые должны быть покрыты металлом. Металлические поверхности изделия и оборудования защищают от химической металлизации, пассивируя или анодно защищая их, а в некоторых случаях увеличивая скорость омыwania поверхности раствором химической металлизации (никелирования). Иногда удобнее избирательно снимать металлическое покрытие или непосредственно после металлизации, или после избирательного ее утолщения.

15.4. КАЧЕСТВО МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Изделия из металлизированных неметаллических материалов должны соответствовать специфическим требованиям в области их применения, а также обладать достаточной надежностью и долговечностью. Некоторые свойства (внешний вид, прочность сцепления, механическая прочность, тепло- и термостойкость, коррозионная стойкость) являются общими для всех металлизированных материалов и оцениваются теми же измерительными средствами.

15.4.1. ВНЕШНИЙ ВИД

Металлическое покрытие должно быть сплошным, без точечных дефектов и равномерным по толщине. *Сплошность* оценивается долей покрытой поверхности. *Точечные дефекты* оценивают их числом на единицу площади и величиной самих дефектов (диаметром, формой и площадью). Их появление связано с процессом активации поверхности, а иногда и с загрязнением дисперсными частицами раствора металлизации. *Толщину* металлических покрытий на неметаллических материалах определяют общепринятыми методами измерения тонких пленок и специфическими, которые основаны на уникальных свойствах тонких пленок металла на неметаллах: электропроводностью, оптической плотностью, цветами побежалости после превращения в прозрачное соединение.

Шероховатость оценивают оптическими и щуповыми методами. Следует помнить, что щуповые методы дают искаженную картину, особенно на мягких подложках из-за их деформации. К наиболее точным методам относится растровая электронная микроскопия.

15.4.2. ПРОЧНОСТЬ

Прочность сцепления, определяемая методами отслаивания или отрыва, зависит как от подготовки поверхности, так и от природы неметаллического материала и металлического покрытия. Практически достаточно прочными считаются сцепление порядка около 1 кН/м (отслаивание) или 20 МПа при испытании на отрыв.

Механическая прочность материалов (пластмассы, ткани, асбест) менее прочных, чем металлы, вследствие их металлизации возрастает. При декоративной металлизации пластмасс предел прочности на разрыв возрастает на 20—30 %. Пластичные материалы, покрытые металлическими слоями, становятся более жесткими и хрупкими.

15.4.3. СТОЙКОСТЬ

Горючие и малотеплостойкие материалы после их металлизации становятся трудно воспламеняемыми и их теплостойкость увеличивается в среднем на 10—40 °С. Стойкость к колебаниям температуры зависит от разности коэффициентов термического расширения основы и покрытия, от их пластичности, а также в большой степени от структуры промежуточного слоя, связывающего покрытие с основой. Стойкость к истиранию, царапанию и другим механическим воздействиям в основном зависит от свойств металлического покрытия. Устойчивость против вмятин определяется жесткостью и релаксационными свойствами подложки.

Коррозионная стойкость металлизированных неметаллов обычно выше, чем металлических изделий, так как диэлектрик не участвует в образовании гальванических микропар и отверстия коррозионного питтинга не могут углубляться в корродирующий материал.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 15.1. *Авдеев Н. В.* Металлирование. М.: Машиностроение, 1978. 184 с.
- 15.2. *Винокуров В. М.* Химические методы серебрения зеркал. М.: Оборонгиз, 1950. 100 с.
- 15.3. *Вишенков С. А.* Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
- 15.4. *Голдберг М. М., Кориюкин А. В., Кондрашов Э. К.* Покрытия для полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 288 с.
- 15.5. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений/*Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В. и др.* М.: Наука, 1981. 322 с.
- 15.6. *Дорфман В. Ф.* Микрометаллургия в микроэлектронике. М.: Металлургия, 1978. 272 с.
- 15.7. *Ильин В. А.* Металлизации диэлектриков. Л.: Машиностроение. 1977. 80 с.
- 15.8. *Кориюкин А. В.* Металлополимерные покрытия полимеров. М.: Химия, 1983. 240 с.
- 15.9. Металлоорганические соединения в электронике/*Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А.* М.: Наука, 1972. 479 с.
- 15.10. *Ротрелл Б., Дитрих Э., Тамхина И.* Нанесение металлических покрытий на пластмассы. Л.: Химия, 1968. 167 с.
- 15.11. Технология тонких пленок: Справочник. В 2 т./Под ред. *Л. Майссела, Р. Гленга*. М.: Советское радио, 1977. Т. 1. 664 с.; Т. 2. 764 с.
- 15.12. *Шалкаускас М. И.* Металлизация пластмасс. М.: Знание, 1983. 64 с.
- 15.13. *Шалкаускас М. И., Вашкялис А. Ю.* Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
- 15.14. *Чугурова Г. И.* Технология химико-гальванической металлизации пластмасс. Киев: Техніка, 1981. 112 с.

КЛАССЫ ТОЧНОСТИ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Параметры элементов конструкции	Размеры и предельные отклонения при классе точности			
	1	2	3	4
t	$0,60 \pm 0,15$ ($0,60 \pm 0,15$)	$0,45 \pm 0,10$ ($0,45 \pm 0,10$)	$0,25 \pm 0,08$ ($0,25 \pm 0,08$)	$0,15 \pm 0,03$ ($0,15 \pm 0,05$)
S	0,60	0,45	0,25	0,15
b_n	0,30	0,20	0,10	0,05
b_v	0,15	0,10	0,05	0,03
j	0,50	0,50	0,03	0,33

Примечания: 1. В скобках указана ширина и предельные отклонения проводника с покрытием. 2. Обозначения: t — ширина проводника; S — расстояние между краями соседних элементов проводящего рисунка; b_n , b_v — соответственно гарантированный поясok на контактной площадке наружного и внутреннего слоя проводящего рисунка; j — отношение диаметра металлизированного отверстия к толщине платы.

Наиболее высокое качество имеют платы, изготовленные комбинированным позитивным методом с применением сухих пленочных фоторезистов. Такие платы могут быть выполнены с надежным сцеплением по третьему классу точности (из-за незначительного искажения этих элементов в процессах осаждения материалов). При использовании жидких фоторезистов процесс изготовления плат этим методом усложняется (появляются операции нанесения и удаления лака) и снижается точность воспроизведения элементов проводящего рисунка вследствие изменения их размеров при гальваническом осаждении меди и защитного покрытия.

Платы, изготовленные комбинированным негативным методом, обладают меньшей надежностью из-за ухудшения диэлектрических свойств материала основания, так как в процессе их изготовления диэлектрик неоднократно контактирует с растворами и электролитами. Этот метод широко применяют для изготовления внутренних слоев многослойных печатных плат (методы попарного прессования, металлизация сквозных отверстий), так как он позволяет получить заготовки в виде двусторонних печатных плат с металлизированными переходными отверстиями без защитного металла на поверхности элементов проводящего рисунка. Существенный недостаток субтрактивных методов — высокая трудоемкость.

Полуаддитивный метод изготовления ПП также позволяет получить ДПП с металлизированными отверстиями. Его достоинства — возможность получения плат по четвертому классу точности благодаря уменьшению подтравливания меди при травлении ее тонких слоев; использование нефольгированных диэлектриков; сокращение процесса травления; снижение расхода меди и химических реактивов. Недостатком метода является невысокая на-

МЕТОДЫ И ЭТАПЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

№ этапа	Наименование этапа	Методы изготовления					
		химический	комбинированный позитивный		комбинированный негативный	полуаддитивный	аддитивный
			I	II			
1	Получение заготовок, фиксирующих и технологических отверстий						
2	Формирование защитной маски		—			—	
3	Травление меди, удаление маски		—	—		—	—
4	Нанесение лака	—	—			—	—
5	Формирование монтажных отверстий						
6	Химическое и предварительное гальваническое меднение	—					
7	Удаление лака	—	—			—	—
8	Формирование защитной маски	—		—	—		—
9	Гальваническое меднение	—					—
10	Осаждение защитного металла или сплава						—
11	Удаление маски, травление меди	—			—		

Примечания: 1. Комбинированный позитивный метод II выполняется с использованием жидких фоторезистов или краски. 2. При комбинированном негативном и аддитивном методах производится только химическое меднение (этап 6). 3. При комплексном методе на этапе 11 производится лужение в расплаве припоя. 4. При аддитивном методе на этапе 12 производится только удаление маски.

дежность плат из-за ухудшения свойств диэлектриков, контактирующих с электролитами в технологическом процессе, и непрочного сцепления элементов проводящего рисунка с диэлектриками.

Аддитивный метод изготовления печатных плат наименее трудоемок и позволяет получить двусторонние печатные платы с ме-

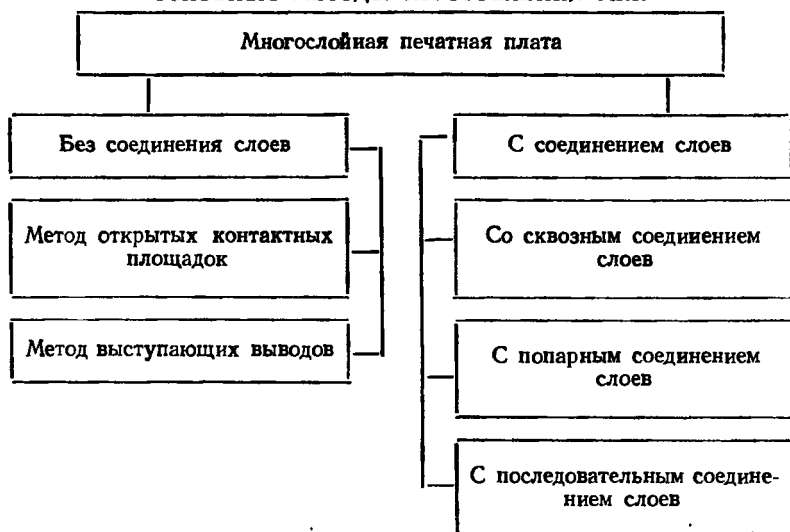
таллизованными отверстиями 3—4-го классов точности благодаря отсутствию операций гальванического осаждения и травления меди. Кроме того, этот метод дает возможность ускорить групповую пайку элементов на плату и повысить качество паяных соединений. Недостатки метода — низкая скорость химического осаждения меди (2—3 мкм/ч) и высокие требования к качеству адгезива для обеспечения прочного сцепления осажденной меди с диэлектриком.

В отличие от обычных печатных плат многослойная печатная плата (МПП) состоит из чередующихся слоев токопроводящего и изоляционного материалов. Все электропроводные слои соединены между собой непосредственно или через перемычки, радиоэлементы и интегральные схемы так, что они образуют систему, соответствующую принципиальной электрической схеме. Для склеивания отдельных слоев используются главным образом недополимеризованные диэлектрики. Наиболее сложно получить надежное электрическое соединение между отдельными слоями МПП. Различные требования, предъявляемые к аппаратуре, и прежде всего такие, как надежность, малые габариты и масса, обеспечение теплоотводов, оптимальное резервирование, ремонтпригодность, а также экономичность конструкции, определили появление многочисленных методов изготовления многослойных печатных плат.

В настоящее время известно около двухсот конструктивно-технологических способов получения МПП. В лабораторных условиях используют 10—20 методов. Наиболее распространенные промышленные методы изготовления МПП приведены в табл. 16.3.

ТАБЛИЦА 16.3

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МПП



Технология МПП базируется в основном на тех же процессах получения рисунка и создания электрических межслойных соединений, которые используются в технике производства обычных печатных плат. Однако требования к точности размеров и электрических параметров МПП часто бывают на порядок выше.

В настоящее время достигнуты определенные успехи в технологии изготовления МПП с применением химико-гальванической металлизации для создания электрических межслойных соединений. Применение металлизации позволяет повысить плотность монтажа МПП, сократить число контактов, снизить продолжительность технологического цикла.

Метод металлизации сквозных отверстий, применяемый при изготовлении МПП, сравнительно прост. Более 80 % всех МПП, производимых в мире, изготавливаются этим методом. Сущность метода состоит в следующем. Сначала собирают пакет из отдельных слоев с монтажными схемами на внутренних слоях (выполненными химическим способом — травлением фольги с пробельных участков) и из склеивающих прокладок. В некоторых случаях вместо склеивающих прокладок на диэлектрик наносят два-три слоя клея. Затем после склеивания прессованием производят сверление и металлизацию отверстий. С помощью металлизации отверстий осуществляется межслойное электрическое соединение схем, расположенных на различных внутренних слоях.

В платах, изготовленных по этой технологии, часто нарушается целостность электрических цепей. Разрывы связаны с малыми поверхностями контакта внутренних слоев с металлизированными стенками отверстий платы, низким качеством химической металлизации и значительным различием коэффициентов термического расширения материалов, используемых для изготовления МПП (фольга, стеклоткань и смола). Самой существенной причиной, снижающей надежность МПП, является разница в коэффициентах термического расширения материалов.

Для повышения качества контакта производят подтравливание диэлектрика в отверстиях, используя для этого смесь серной и плавиковой кислот, или проводят гидроабразивную обработку стенок отверстий (суспензией из воды и мелкодисперсного порошка оксида алюминия) с последующей очисткой их в горячей концентрированной серной кислоте и с последующей (вторичной) гидроабразивной обработкой, промывкой, нейтрализацией и повторной промывкой.

Для повышения качества межслойных соединений заготовки внутренних слоев таких МПП можно выполнять комбинированным негативным методом.

Метод попарного прессования характеризуется тем, что все межслойные соединения выполняются в виде металлизированных отверстий, аналогичных отверстиям двусторонних печатных плат. Метод позволяет получать четырехслойные МПП. В качестве материала внутренних слоев используют двусторонний фольгирова-

ный диэлектрик. На одной стороне каждой заготовки негативным комбинированным методом изготавливают печатные проводники внутренних слоев МПП, т. е. второго и третьего, затем сверлят отверстия для перехода со второго слоя на первый и с третьего на четвертый и осуществляют химико-гальваническую металлизацию отверстий. Два внутренних слоя (с изготовленными на них печатными проводниками и металлизированными отверстиями) склеивают пропитанной лаком стеклотканью. Далее на четырехслойной плате позитивным комбинированным методом изготавливают схемы проводников первого и четвертого слоев. Для создания электрической связи между первым и четвертым слоями в них просверливают и металлизировать отверстия.

Прямой электрической связи между внутренними слоями нет. Связь внутренних слоев осуществляется через переходы со второго на первый, с первого на четвертый и с четвертого на третий, что требует дополнительного места на плате и ограничивает плотность монтажа. При изготовлении МПП этим методом необходимо следить за тем, чтобы все металлизированные отверстия были заполнены смолой после прессования, так как в противном случае при травлении фольги с пробельных мест на наружных слоях могут разрушиться межслойные соединения. Избыток смолы на поверхности фольги также недопустим. Недостатком этого способа является малое число слоев.

В МПП не все металлизированные отверстия используются для монтажа: отверстия, соединяющие первый слой со вторым и третий с четвертым, служат лишь для создания электрической связи между слоями. Цикл изготовления печатных плат сравнительно длительный из-за необходимости последовательного выполнения идентичных технологических операций. Так, дважды повторяется химическое и гальваническое меднение: сначала на слоях, затем на спрессованной заготовке.

При изготовлении МПП этим методом послойного наращивания связь между слоями осуществляется с помощью сплошных столбиков меди. Используют два способа получения электрического соединения между первым и вторым слоями.

Согласно первому способу, связь между слоями осуществляется при помощи столбика, образованного из медной фольги. Медную фольгу, расположенную на одной стороне диэлектрического основания, покрывают фоторезистом, травливают медь с пробельных участков и полученные контактные площадки защищают. Затем производят повторное травление, в результате которого толщина проводников уменьшается в два раза. На поверхность платы, исключая выступающие над проводниками контактные площадки, наносят изоляционный материал, на который осаждается медь сначала химическим способом, а затем гальваническим. Этот медный слой, контактирующий с выступающими площадками, покрывают фоторезистом, затем на нем изготавливают рисунок второго слоя платы. Указанные операции выпол-

няют столько раз, сколько слоев требуется получить. При монтаже интегральных схем с планарными выводами контактные площадки используют для пайки выводов внахлест.

При втором способе изготовления МПП методом послойного наращивания столбик для соединения первого и второго слоев образуется гальваническим наращиванием меди начиная от фольги через перфорированное отверстие в стеклоткани до верхней границы ее и даже несколько выше. При этом важен контроль состояния поверхности контактных выступов. Не допускается вытекание лака или клея (в процессе пресования) на поверхность контактных переходов — столбиков, так как, во-первых, это уменьшает площадь контактирования и, во-вторых, приводит к плохому качеству гальванического осадка меди. Метод послойного наращивания обеспечивает надежные межслойные соединения, однако весьма трудоемок, дорог и длителен из-за невозможности проведения параллельных технологических операций.

МПП можно изготавливать из двусторонних печатных плат с монтажным соединением при помощи заклепок или пистонов, которые вставляют в отверстия, развальцовывают, обслуживают по торцам и спрессовывают. Все методы, в которых используются механические детали, плохо поддаются автоматизации, не всегда обеспечивают высокое качество межсоединений.

Широкое распространение получили методы изготовления МПП, в которых межсоединения выполняются при помощи таких элементов схемы, как контактные площадки или проводники. Электрический контакт обеспечивается пайкой или сваркой.

В методах изготовления МПП без соединения слоев (метод открытых контактных площадок и метод выступающих выводов) не применяют ни химическую, ни гальваническую металлизацию; коммутация слоев МПП осуществляется через припаянные радиоэлементы. В качестве исходного материала используют односторонний фольгированный диэлектрик.

В методе открытых контактных площадок межслойные соединения выполняют путем пайки выводов навесных элементов к контактным площадкам любого слоя. В методе выступающих выводов межсоединения образуются при помощи пайки печатных проводников на коммутирующие колодки, расположенные на верхнем внешнем слое МПП.

16.1.2. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ФОЛЬГИ ИЛИ ДИЭЛЕКТРИКА

Перед нанесением защитной маски и химико-гальваническими операциями осаждения меди поверхность фольги или диэлектрика заготовок печатных плат очищают, подтравливают и активируют. Медную фольгу подвергают химической или электрохимической обработке с последующей механической зачисткой абразивными инструментами. Некоторые растворы и электролиты для подготовки поверхности фольги приведены в табл. 16.4.

ТАБЛИЦА 16.4

РАСТВОРЫ И РЕЖИМЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ФОЛЬГИ

№ варианта	Раствор		Темпера- тура, °С	Длитель- ность, мин	Назначение
	компоненты	концен- трация, г/л			
Химическая подготовка					
1	Тринатрийфосфат	25—35	45—60	2	Очистка
	Карбонат натрия	25—35			
	Моющее средство «Лотос»	3—5	18—25	0,2—0,3	Активирование
	Кислота серная (1,84)	50—100			
	Ангидрид хромовый	150—200	18—25	0,3—0,5	Подтравливание
	Кислота серная (1,84)	20—30			
2	Аммония персульфат	200—250	18—25	2—3	То же
	Кислота серная (1,84)	20—30			
	Кислота соляная (1,19)	50—100	18—25	2—3 с	Активирование
	Кислота серная (1,84)	90—110			
	Синтанол ДС-10	2,5	18—25	1—2	Обезжиривание и активирование
	Эмульсия ЖЭ-10-21	0,1—0,2			
Электрохимическая и химическая подготовка					
3	Тринатрийфосфат	20—30	30—40	2—3	Обезжиривание (плотность тока 5—10 А/дм²)
	Карбонат натрия	10—20			
	Стекло натриевое жидкое	3—5	18—25	0,5—1	Активирование
	Кислота соляная (1,19)	100			
	Ангидрид хромовый	150—200	18—25	0,3—0,5	Подтравливание
	Кислота серная (1,84)	20—30			
	Кислота соляная (1,19)	100	18—25	0,5—1	Активирование

Механическая зачистка фольги производится специальным абразивным кругом с зернистостью абразива от 4 Н до 16 Н (ГОСТ 3647—80) на станке типа ЕГ-2298 при режимах:

Скорость движения транспортера, м/мин	1—7
Скорость периферии круга, м/с	4,0—13,5
Подача, м/мин	1—5
Амплитуда осцилляции, мм	4—8
Частота осцилляции, мин ⁻¹	70—120

Растворы для подготовки диэлектрика приведены в табл. 16.5.

Подготовка диэлектрика СТЭК с эпоксикаучуковым адгезивным слоем может производиться с целью набухания адгезивного слоя или протравливания его поверхности. Эти операции повышают адгезию химически осажденной меди к диэлектрику. Набухание слоя адгезива происходит при обработке заготовок в органических растворителях (диметилформамиде, этилцеллюзолье, мочеvine и др.). Максимальная адгезия меди к диэлектрику получена после обработки заготовки в растворе мочевины (концен-

РАСТВОРЫ И РЕЖИМЫ ПОДГОТОВКИ ДИЭЛЕКТРИКА

Раствор		Температура, °С	Длительность, мин	Назначение
компоненты	концентрация, г/л			
Тринатрийфосфат	30	40—60	2—5	Обезжиривание
Карбонат натрия	30			
Моющее средство «Лотос»	5			
Диметилформамид и вода	3 : 1 (по объему)	18—25	5—7	Набухание диэлектрика
Хромовый ангидрид	800—810	50—60	3—10	Травление
Серная кислота (1,84)	250—260			

трация 500—600 г/л) в течение 15 мин при температуре 50 °С. Протравливание адгезивного слоя производится в кислых хром-содержащих растворах или щелочных растворах с использованием пероксигидрата мочевины, пероксида водорода или перманганата калия в качестве окислителей, например обработкой в растворе, содержащем 40—45 г/л перманганата калия и 40—50 г/л едкого кали при температуре 60 °С в течение 5—7 мин.

16.1.3. ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

Химическое меднение элементов проводящего рисунка печатных плат включает операции *активирования диэлектрика* с целью создания у его поверхности каталитических свойств к реакции восстановления меди из растворов ее солей. Обычно это достигается совмещенным или раздельным сенсактивированием в растворах, содержащих соли двухвалентного олова и палладия. Для аддитивного и полуаддитивного метода изготовления печатных плат можно использовать диэлектрики с введением в их объем или в адгезионный слой мелкодисперсных частиц металла-активатора, например диоксида титана или оксида цинка. Такой диэлектрик не требует химического активирования. Активирование обычных диэлектриков (например, СТЭФ-1) может производиться также нанесением каталитической эмали № 5215 на поверхность диэлектрика, включая поверхности отверстий.

Химическое осаждение слоя меди толщиной ~2 мкм проводят в щелочных растворах, содержащих формальдегид в качестве восстановителя. Для производства печатных плат аддитивным методом необходимо «толстослойное» меднение для получения медных проводников толщиной 30—35 мкм:

Состав электролита, г/л:

сульфат меди	12—15
едкий натр	10—12
трилон Б	25—30
формальдегид	6—8

гексациано-(III) феррат калия	0,03—0,06
катапин Б-300	0,05—0,1
Режим осаждения:	
температура, °С	50
скорость, мкм/ч	2—3

Осажденная медь имеет удельную электропроводность 0,015—0,035 Ом·мм²/м, паяемость 90—100 %.

16.1.4. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Гальваническое меднение печатных плат как предварительное, так и основное производится в обычных сульфатных, фторборатных или фторсиликатных электролитах.

Примерный состав электролита, г/л:

Сульфат меди	200—250
Серная кислота	50—70
Этиловый спирт, мл/л	5—10

Процесс проводится с реверсированием тока при отношении длительности катодного и анодного циклов 2 : 1. Толщина осажденного слоя меди составляет 25—35 мкм.

В качестве *защитного металла* на медные проводники осаждается эвтектический сплав Sn—Pb, соответствующий припою ПОС-61. Такое покрытие толщиной 20—30 мкм защищает проводящий рисунок платы при травлении меди с пробельных мест (комбинированный позитивный и полуаддитивный методы), обеспечивает паяемость элементов на плату, предохраняет медь от коррозии. Осаждение сплава проводят во фторборатных электролитах:

Состав, г/л:	
фторборат олова *	12—15
фторборат свинца *	7—9
кислота борная	25—35
кислота борфтористоводородная	40—75
пептон	4—6
гидрохинон	0,8—1,0
Режим осаждения:	
температура, °С	18—25
плотность тока, А/дм ²	1,5—2,0

* В пересчете на металл.

Основная трудность при осаждении сплава на плату — обеспечить равномерность покрытия по толщине и составу. Для достижения этого рекомендуется реверсирование тока при осаждении сплава с отношением длительности катодного и анодного циклов 10 : 1.

На концевые контакты печатных плат, с помощью которых плата коммутируется в разъемах, наносится износостойкое покрытие из палладия толщиной 1—2 мкм.

Перед палладированием контактов проводят удаление с их поверхности защитного металла и наносят тонкий (3—6 мкм) под-

слой никеля. Удаление защитного металла (сплав Sn—Pb) проводят в электролитах:

Электролит I

Состав, мл:

бромфтористоводородная кислота 300

пероксид водорода 70

Время удаления, мин 3—5

Электролит II

Состав, г/л:

хлорид железа 75—100

сульфат меди 135—160

кислота уксусная 175

Время удаления, мин 1—2

Для никелирования применяют следующие электролиты:

Электролит I

Состав, г/л:

сульфат никеля 140—200

сульфат магния 30—40

сульфат натрия 50—70

хлорид натрия 300—500

кислота борная 25—30

Плотность тока, А/дм² 0,6—1,0

Электролит II

Состав, г/л:

сульфат никеля 300—350

хлорид натрия 10—20

лаурилсульфат натрия 0,1—0,2

Плотность тока, А/дм² 1,5—2,0

Для палладирования применяют электролиты состава, г/л:

Хлорид палладия * 15—20

Хлорид аммония 15—20

25 %-ный водный раствор аммиака 150—200 мл/л

Маленновый ангидрид 0,05—0,15

* В пересчете на металл.

Осаждение проводят при плотности тока 0,5—1,0 А/дм² со скоростью ~15 мкм/ч. Соотношение площадей анодов и катодов 3 : 1. Аноды — из палладия или платинированного титана.

Кроме палладия, на концевые контакты печатных плат могут наноситься покрытия из золота (2 — 3 мкм) или сплава Ag—Sb (8—10 мкм). Золочение проводится в дицианоауратных электролитах, а осаждение сплава Ag—Sb после предварительного амальгамирования в составе, содержащем нитрат ртути и азотную кислоту, в дицианоаргентат электролитах, содержащих сурьмяновиннокислый калий.

16.1.5. ТРАВЛЕНИЕ МЕДИ

Травление меди с пробельных мест печатных плат производится струйным методом, обеспечивающим наиболее равномерное травление меди со всех участков поверхности платы. Основными

требованиями к травителям в производстве печатных плат являются избирательность, высокая скорость травления, обеспечение минимального бокового подтравливания элементов проводящего рисунка, возможность регенерации меди из растворов. Основные растворы для травления меди представлены в табл. 16.6.

ТАБЛИЦА 16.6

ОСНОВНЫЕ РАСТВОРЫ И РЕЖИМЫ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

Состав растворов травления и режим травления	Раствор				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав, г/л:					
хлорид железа	100—160	—	—	—	300—500
хлорид меди	130—140	90—110	60—70	60—70	—
соляная кислота	50—60	180—200	—	—	—
хлорид калия	170—190	—	—	—	—
гидрокарбонат аммония	—	—	210—230	—	—
хлорид аммония	—	—	100—120	100—120	—
гидрокарбонат калия	—	—	—	370—390	—
Режим травления:					
температура, °C	40±2	40±5	40±2	40±2	40—50
длительность травления *, мин	1—3	2—5	2—4	2—4	3—15

* Длительность травления приведена для медной фольги толщиной 50 мкм.

16.1.6. ГОРЯЧЕЕ ЛУЖЕНИЕ

Горячее лужение контактных площадок печатных плат (при изготовлении их химическим методом) производится припоем ПОСВ или сплавом Розе. В первом случае на контактные площадки через маску наносится флюс, содержащий в воде 70—75 % (по массе) глицерина, 3—5 % соляной кислоты, а затем в расплаве припоя ПОСВ-20-34-46 при температуре $150 \pm 40^\circ\text{C}$ производится их лужение. Во втором случае в качестве флюса используют соляную кислоту (5—20 г/л), а лужение проводят в расплаве сплава и глицерина при температуре 135—155 °C.

Длительность процессов лужения для предотвращения коробления плат и ухудшения свойств диэлектрика должна составлять 2—7 с.

16.1.7. ОПЛАВЛЕНИЕ ПРИПОЯ ПОС

Оплавление припоя ПОС, нанесенного на проводящий рисунок гальваническим методом, производится инфракрасным или конвекционным нагревом плат до температуры 230—240 °C в течение

3—7 с. Предварительно на поверхность плат наносятся флюсы, массовая доля компонентов в которых следующая, %:

Флюс I

Кислота янтарная	5
Триэтанолламин	20—25
Спирт этиловый	70—75

Флюс II

Кислота янтарная	1—10
Триэтанолламин	5—10
Этиленгликоль	5—10
Синтанол ДС-10	1—3
Спирт этиловый	До 100

16.2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЗНАКОВ, ИЗОБРАЖЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОКРЫТИЯХ

16.2.1. МАСКИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Для получения знаков и изображений в производстве шкал, лимбов и т. п., а также функциональных элементов покрытий, обладающих электрическими или магнитными свойствами, необходимо произвести маскирование сплошной поверхности заготовки или покрытия участками защитной пленки, каким-либо методом сформировать рельефные участки покрытий или элементы деталей и удалить защитную маску.

При маскировании с помощью специальных материалов на поверхность покрытия или заготовки детали наносят рисунок, который служит защитной маской в последующих процессах формирования рельефа покрытия или формы детали. Наиболее часто эти процессы осуществляются с помощью травления незащищенных участков поверхности изделий. Материалы масок должны обладать высокой стойкостью в химически агрессивных средах травителей. Кроме химического травления, рельеф покрытия можно получить и другими методами: гальваническим осаждением металла на незащищенные участки поверхности (материал маски не должен разрушаться в электролите); напылением металла на поверхность детали с нанесенной маской и последующим удалением участков покрытия вместе с маской (материал маски должен выдерживать высокую температуру детали при напылении); незащищенные участки покрытий могут удаляться ионным травлением (материал маски должен обладать низким коэффициентом распыления) и др. Защитные маски изготавливают методами литографии, трафаретной и офсетной печати, декалькомании, фотолитографии.

Разрабатываются также новые методы маскирования. К ним относятся рентгенолитография, проекционная электролитография.

фия, электронолитография управляемым пучком, термическая обработка защитных материалов электронным лучом, ионно-лучевая литография. Эти методы пока не нашли широкого практического применения и находятся в стадии разработок, однако их основные предпосылки позволяют ожидать в недалеком будущем реального использования рентгеновского, электронного и лазерного излучения в процессах маскирования при изготовлении различных миниатюрных элементов и изделий.

Характеристики методов получения защитных масок приведены в табл. 16.7.

Материалы, применяемые для изготовления защитных масок, определяются методом маскирования. В процессах литографии, офсетной и трафаретной печати основным материалом резистов служат трафаретные краски. Это составы на основе масляных красок, целлюлозных асфальтовых лаков, винила.

Некоторые составы красок приведены в табл. 16.8, а характеристики и материалы фото- и рентгенорезистов — в табл. 16.9—16.11.

Приведенные составы позволяют получить различную разрешающую способность рисунка. Так, составы № 1—4 обеспечивают минимальный зазор между элементами рисунка 0,8 мм, а состав № 5—0,3 мм. Они стойки только в кислотах и воздействия электродитов не выдерживают.

В производстве печатных плат и химическом фрезеровании широкое распространение получили сухие пленочные фоторезисты типа СПФ. Они выпускаются в виде трехслойной пленки — верхняя и нижняя пленки защитные, соответственно из лавсана и полиэтилена, толщиной 10 мкм, внутренняя пленка — из светочувствительной композиции толщиной 20, 40 и 60 мкм. В ее состав входят полиметакрилат, светочувствительный мономер (триакрилат пентаэритрита, полиэфир МГФ-1 и др.), фотоинициатор реакции (бензофенон, бутилан-трахион и др.), пластификатор, краситель.

Использование фоторезистов СПФ упрощает технологию фотолитографии и позволяет повысить точность формирования элементов покрытий.

В качестве электронорезистов представляют интерес два состава — негативный ЭЛН-24, состоящий из циклокаучука ГИПИ-4 с добавкой фенилмаленмида, и позитивный ЭЛП-9, содержащий сополимер полиметилметакрилата и метакриловую кислоту. Эти резисты реагируют с ионизирующим электронным излучением с энергией 10—30 кэВ; чувствительность циклокаучука составляет 10^{-4} Кл/см² [7].

В качестве резиста для ионно-лучевой литографии может применяться полиметилметакрилат, чувствительность которого к ионному облучению на 2—3 порядка больше, чем к электронному. Полиметилметакрилат реагирует с пучком ионов, имеющим плотность тока 1 мкА/см² и энергию 150—250 кэВ.

ТАБЛИЦА 16.7

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ МАСОК

Метод	Дости- гнутая миним- альная ширина линии, мкм	Основные достоинства	Основные недостатки
Свободная маска	50	Высокая произ- водительность	Малое разрешение, наличие подпилов
Гравирование	1	Высокая точ- ность	Сложность оборудования, низкая производительность
Контактная маска	0,4	Высокая произ- водительность	Необходимость тщательной очистки проявленных участ- ков
Фотолитография с травлением	1	Высокая произ- водительность и точность	Сложность изготовления точ- ных фотошаблонов и их бы- стрый износ при контакте с заготовкой
Электронолитогра- фия лучевая	0,4	Отсутствие фото- шаблонов, высо- кая точность	Сложность оборудования, низкая производительность
Электронолитография с термическим воз- действием элект- ронного луча	10	Отсутствие фото- шаблонов	Сложность оборудования, на- грев заготовки
Проекционная электронолитогра- фия	0,5	Долговечность фотошаблона, вы- сокая точность	Сложность изготовления фото- шаблона и оборудования
Рентгенолитогра- фия	0,3	То же	Сложность изготовления фото- шаблона, длительность экспонирования, малая пло- щадь экспонирования (3×3 мм ²)
Метод трафарет- ной печати	100	Высокая произ- водительность, простота	Износ трафарета, низкая точность
Литография	100	Высокая произ- водительность	Сложность изготовления клише
Ионно-лучевая литография	0,3	Возможность ра- боты с толстыми резистами, или вообще без рези- стов	Требуются мощные дорого- стоящие источники протонов

ТАБЛИЦА 16.8

СОСТАВЫ КРАСОК ДЛЯ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ

Состав и режим сушки	Массовая доля части, в составах				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5 **
Состав:					
белила печатные					
1715—82	—	1	2	—	—
белила литопонные	—	—	—	4—6	—
белила печатные					
1715—83	1	2	1	4	—

Состав в режим сушки	Массовая доля части, в составе				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5 ..
Состав:					
краска офсетная коричневая, сер. 2513—61 . . .	4	—	20 %	—	—
краска офсетная № 342В	2	—	—	—	—
краска типограф- ская желтая, сер. 1715—50	—	—	1	—	—
краска ТБЭЦ	—	—	—	—	100
сиккатив № 63 *	3—4 %	2 %	—	12 %	—
сиккатив № 7640 *	—	—	13 %	—	—
олифа натураль- ная *	3 %	7 %	—	2,5 %	—
смола ЭД-5	—	—	—	—	7—10
Режим сушки:					
температура, °С	60	I. 18—20 II. 70—80	I. 18—20 II. 70—80	60	18—20
длительность, ч. .	2	I — 0,5 II — 3	I — 0,5 II — 3	2	0,15—0,25

* Рекомендуется добавлять 3,5—5 % технического вазелина (от массы краски).

** Здесь в других случаях — в процентах от массы краски.

ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФОТОРЕЗИСТОВ

ТАБЛИЦА 16.9

Полимерная основа	Очувствитель	Растворитель	Проявитель
Фенолформальде- гидные смолы (наволак)	Эфиры сульфокислот нафтохнондиазидов	Диоксан, этил- целлюлозь	Водный рас- твор трина- трийфосфата
Поливиниловый спирт (ПВС)	Соли хромовой кисло- ты, азидостирольные кетоны	Вода	Вода
Полнамиды	Соли хромовой кисло- ты, ароматические ази- ды	Вода, смесь во- ды с этиловым спиртом	Этиловый спирт с глице- рином
Найлон	6-азидо (2—4)-азидости- ролбензимидазол	Метоксимета- нол	60 %-ный вод- ный раствор этилового спирта
Бутил—каучук	Дифурфурилциклопен- таион, динитроанилин, сера	Толуол	Трихлорэтилен
Кремнийорганиче- ские полимеры	Политетраоксисилан, динитроанилин	»	Толуол
Синтетические каучуки	4—4'-диазидостильбен	Трихлорэтилен	Трихлорэтилен
Эпоксидные смолы	4—4'-дiazидостильбен	Диоксан	Тринатрийфос- фат

ХАРАКТЕРИСТИКА ФОТОРЕЗИСТОВ

Фоторезист	Состав	Разрешающая способность, ЛНН/ММ	Кислоотно-проницаемость, $\text{мм}^2/\text{с}$	Вязкость при 20 °С, мПа/с	Применение
ФН-11	Циклокаучук; 2,6-бис-(4-азидобензаль)-4 метилциклогексанон; ксилол; толуол	100	—	7—9	Фотография по меди, стали, хрому, анодированному алюминию
ФН-103	Циклокаучук; толуол, ксилол, 2,6-ди-(4-азидобензаль)-4 метилциклогексанон	50	—	11—15	Фотография в производстве микросхем, печатных плат
ФП-330	Светочувствительный продукт № 330, наволачная смола № 18, диоксан	400	0,75	$5,9 \pm 0,5$	Фотография в производстве микросхем, печатных плат
ФП-383	Светочувствительный продукт № 383, бромированная наволачная смола № 18, диоксан	400	0,5	$5,9 \pm 0,5$	То же
ФП-334	—	400	0,2	$4,5 \pm 0,5$	Фотография в производстве полупроводниковых интегральных схем
ФП-307	Светочувствительный продукт; наволачная смола № 18, диоксан	500	0,35	$6 \pm 1,0$	То же
ФП-333	—	500	0,2	2,8	»

Фоторезист	Состав	Разрешающая способность, лин/мм	Кисло-то-проницаемость, мм ² /с	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Применение
ФП-РН-7	Ортонафтохинондиазид; фенолформальдегидные смолы; смесь органических растворителей	500	—	2,28—2,54	Фотолитография по оксиду кремния
ФП-626	Светочувствительный продукт № 332; смесь смол СФ-0116 и СФ-0112А, смесь органических растворителей	500	—	23,5±2,4	Для изготовления железосодержащих фотошаблонов
ФП-РН-7-2	Нафтохинондиазидсульфоэфир; фенолформальдегид, смесь органических растворителей	400	0,05	2,5—3,5	—
ФП-25 *	Ортонафтохинондиазид; фенолформальдегидные смолы; фторопласт 32ЛВ; диоксан; диметилформамид	20 мкм *	—	52—75	Для глубинного травления кремния, германия при толщине пленки более 7 мкм
ФП-617	Светочувствительный продукт № 332; фенолформальдегидная смола навалочного типа; диметилловый эфир диэтилентетраамина	2 мкм *	—	23,5±7,5	Фотолитография по хрому, оксиду кремния, железу

* Минимальный размер элемента маски.

ХАРАКТЕРИСТИКА РЕНТГЕНОРЕЗИСТОВ

Резист	Тип	Чувствительность, мДж/см ²	Разрешение, мкм
Полиметилметакрилат (РММА)	Позитивный	1000	0,1
Полибутенсульфан (PBS)	»	100	0,5
Полиглицидилметакрилат, полимер с этилакрилатом (РqМА—ЕА)	Негативный	50	0,5
Поли (2,3-дихлор-1-пропилакрилат (ДРСА)	»	10	0,5
Т1ХР 79	»	1,5	0,5

16.2.2. ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФА ПОКРЫТИЯ ИЛИ ДЕТАЛИ

Химическое травление рельефа покрытия или вытравление контура деталей при химическом фрезеровании наиболее распространено. Травители для различных материалов приведены в табл. 16.12.

Причиной ухудшения точности элементов при травлении является боковое подтравливание материала под защитной маской. Оно характеризуется анизотропией травления $A = d/\delta$, где d — толщина протравленного материала; δ — боковой подтрав.

Обычно $A = 0,5 \div 1,0$ [2]. Это явление при получении точных элементов рисунка травлением толстых покрытий и заготовок следует учитывать при изготовлении фотошаблонов, сеток, матриц. Величина бокового подтравливания зависит от состава применяемого травителя и от метода травления. Различают травление погружением и струйное. Наиболее простой метод травления — погружение — не обладает высокой производительностью, реализуется в обычных ваннах. Для возбуждения жидкости применяют барботирование травителя воздухом.

Струйное травление можно разделить на травление разбрызгиванием и распылением. В первом случае раствор подается в

ТАБЛИЦА 16.12

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Растворы		Темпе- ратура, °C	Скорость растворения, мм/ч
	компоненты	концен- трация, г/л		
Углеродистые стали	Сульфат меди	17	—	—
	Иодид калия	18		
То же	Сульфат меди	250	—	—
	Бихромат калия	50		
	Азотная кислота	30		
Легированные стали	Азотная кислота	600	—	720
	Соляная кислота	400		
Алюминий и его сплавы	Едкий натр	450—600	70—80	(0,8—4) *
То же	Соляная кислота	300	40	(1,2—1,8) *
	Хлорид железа	150—200	48—50	
Свинец	Хлорид железа	629	55	—
	Уксусная кислота (ледяная)	330	20	—
	Пероксид водорода	50	20	—
Золото	Соляная кислота	25 % *	32—38	25—50
	Азотная кислота	75 % *		
»	Соляная кислота	400	60	25—50
	Азотная кислота	150		
»	Глицерин	200	—	—
	Цианид натрия	125		
	Пероксид водорода (15 %-ный)	30		
Хром	Азотная кислота	220	60—80	—
	Хлорид железа	620	48—50	—
»	Соляная кислота	30	20	—
	»	500		
»	Гексацано-(III)фер- рат калия	350	80	—
	Едкий натр	170	20—50	—
»	Хлорид цинка	440		
	Хлорид магния	215		
Ковар	Хлорид кальция	170	49	25
	Хлорид железа	580		
	Бихромат калия	100		
»	Серная кислота	80	49	25
	Серная кислота	80		
Медь	Хлорид железа	580	50	50
	Хромовая кислота	200—250	48—50	37
»	Серная кислота	100—150	50	5—7
	Персульфат аммония	300		
»	Серная кислота	10	50	5—7
	Серная кислота	10		

Материал	Растворы		Температура, °C	Скорость растворения, мм/ч
	компоненты	концентрация, г/л		
Медь	Сульфат меди	5		
»	Соляная кислота	200	50	—
»	Пероксид водорода	80		
»	Хлорид меди	100—300	55	14
»	Цианид натрия	20—80	60	—
Латунь	Хромовая кислота	200—250	50	—
»	Серная кислота	10—15		
»	Цианид натрия	200—250	—	65
»	Персульфат аммония	10—15	—	65
»	Гидрат окиси аммония	80	—	65
Пермаллой и магнитные сплавы	Хлорид железа	580—620	55	—
Коррозионно- и кислотостойкие стали	Хлорид железа	460	50	20
То же	Азотная кислота	200—300	38—50	25
»	Соляная кислота	250—300		
»	Азотная кислота	900	60—70	—
»	Серная кислота	540	30—50	—
»	Азотная кислота	80		
»	Нитрат железа	350	50	20
Никель	Хлорид железа	580	50	10
»	Персульфат аммония	250	32—50	—
»	Серная кислота	10		
»	Соляная кислота	200	20	—
»	Азотная кислота	200		
»	Бихромат калия	200	18—24	12
»	Серная кислота	100		
Магний	Азотная кислота	100—120	35—50	25—50
Молибден	» »	200—300	40—60	10—20
»	Соляная кислота	200—300		
»	Серная кислота	200		
»	Азотная кислота	200		
»	Гексацано-(III)феррат калия	200	18—30	—
»	Едкий натр	20—25		
»	Бихромат натрия	3—3,5		
Титан	Плавиковая кислота	10—50	38—50	—
Цинк	Азотная кислота	100—150	38—50	25
»	Едкий натр	100—200	Кипящий	—

* Скорость растворения приведена в миллиметрах на 1 г.

сопло за счет центробежных сил, создаваемых при перемешивании раствора турбиной, а во втором—с помощью сжатого воздуха.

Травление разбрызгиванием обеспечивает минимальное подтравливание и высокую равномерность скорости травления по поверхности заготовки.

Травление распылением обеспечивает наиболее высокую производительность, позволяет автоматизировать процесс, но создает наибольший боковой подтрав за счет повышенной скорости окисления металла и большой силы удара травителя о его поверхность, разрушающей даже минимальный вязкий слой у торцов покрытий.

Электрохимическим окислением незащищенных маской участков поверхности материала покрытия или основного металла также можно формировать рельефные покрытия. Этот процесс широко применяется при изготовлении тонкопленочных конденсаторов гибридных интегральных схем, формировании межслойной диэлектрической изолирующей пленки, изготовлении шкал, секто, лимбов на непрозрачном основании.

Гальваническое осаждение металла на пробельные места применяется в производстве различных сеток абсолютного контраста, интегральных схем, кодовых дисков, печатных плат и др.

Характерной особенностью формирования рельефных покрытий в гальванических процессах является боковое разраствивание элементов, величина которого $\Delta = (h_n - h_m)$ при $h_n > h_m$. Формирование рельефа защитной маски должно обеспечивать воспроизводимые профили масок по возможности с минимальным клином.

Для получения элементов покрытий электрохимическим окислением с гальваническим осаждением применяются обычные электролиты.

Электрохимические процессы предъявляют специфические требования к защитным маскам, которые должны выдерживать воздействие химических сред электролитов и электрического тока, не иметь точечных дефектов, сквозь которые может проникать электролит, обладать высокой адгезией к материалу заготовки. Эти требования вынуждают использовать максимально толстые пленки краски или фоторезистов.

Вакуумно-плазменные методы травления [16.5] широко применяются в производстве интегральных схем, так как позволяют получить элементы шириной 0,3—0,7 мкм с минимальным искажением формы и размеров. По физико-механическому механизму воздействия на материал они разделяются на ионное травление, ионно-химическое травление и плазменное травление. Характеристики этих методов приведены в табл. 16.13. Составы рабочих газов и особенности вакуумно-плазменного травления различных материалов приведены в табл. 16.14.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКУУМНО-

Метод травления	Механизм процесса	Частицы, воздействующие на материал в диапазоне их энергий, кэВ
<i>Ионное трав</i>		
Ионно-плазменное (ИПТ)	Физическое распыление в плазме	Ионы инертных газов (0,5—2,0); электроны (0,5—2,0)
Ионно-лучевое (ИЛТ)	Физическое распыление в вакууме	Ионы инертных газов (0,5—2,0)
<i>Ионно-химическое</i>		
Реактивное ионно-плазменное (РИПТ)	Физическое распыление и химические реакции в плазме	Ионы химически активных газов (0,1—0,5); химически активные атомы, молекулы и радикалы (0,05—0,1 эВ); электроны (0,1—0,5)
Реактивное ионно-лучевое (РИЛТ)	Физическое распыление и химические реакции в вакууме	Ионы химически активных газов (0,1—0,5); химически активные атомы, молекулы и радикалы (0,05—0,1 эВ)
<i>Плазмохимическое</i>		
Плазменное (ПТ)	Стимулированные химические реакции в плазме	Ионы химически активных газов (до 0,1); химически активные атомы, молекулы и радикалы (0,05—0,1 эВ); электроны (до 2,0)
Радикальное (РТ)	Химические реакции в вакууме	Химически активные атомы и радикалы (0,05—0,1 эВ); молекулы химически активных газов (0,05—0,1 эВ)
Радикальное (РТ)	Химические реакции в вакууме	

* Отношение скоростей травления по нормам к касательной к поверхности на

СОСТАВЫ РАБОЧИХ ГАЗОВ И ОСОБЕННОСТИ ВАКУУМНО-

Материал	Рабочий газ	Процесс травления
Алюминий	Ar	ИПТ
Оксид алюминия	Ar	ИЛТ
Нитрид алюминия	CCl ₄ , CCl ₄ + Ar, CCl ₄ + H ₂ , CH ₄ + Ar, CCl ₄ + CH ₄ , PCl ₃ + He, BCl ₃ + Ar, Cl ₂ + He, Cl ₂ H ₂	РИПТ
Сплавы алюминий—кремний		РИПТ
Алюминий—кремний—медь	BBr ₃ , HCl ₃ , BCl ₃ + Cl ₂ + O ₂ , CCl ₄ + N ₂ , CCl ₄ + CF ₄ + O ₂	РИЛТ
Углерод	Ar	ИПТ
Фото-, электроно-, моно- и рентгенорезисты	O ₂ , Ar + O ₂ , O ₂ + N ₂ , He + O ₂	РИПТ РИЛТ

ПЛАЗМЕННЫХ МЕТОДОВ ТРАВЛЕНИЯ

Давление рабочего газа, Па	Характерная скорости травления, мм/с	Анизотропия травления *	Температура деталей, °С
-------------------------------	---	----------------------------	-------------------------------

ление (ИТ)

Диодные системы 1,0—10,0; многоэлектродные системы и системы с магнитным полем 0,1—1,0	0,1—1,0	5,0—10	200—400
10^{-2} — 10^{-3}	0,3—3,0	10^{-10^3}	150—300

травление (ИХТ)

Диодные системы 1,0—5,0; многоэлектродные системы с магнитным полем 0,1—1,0	1,0—5,0	5,0—30	150—250
10^{-2} ÷0,5	0,3—3,0	10^{-10^3}	100—200

травление (ПХТ)

Объемные реакторы 50— 10^3 ; плазменные реакторы 10— 10^3 ; СВЧ системы и системы с магнитным полем 0,1—1,0	2,0—10	2,0—50	2,0—5,0
Объемные реакторы 50— 10^3 ; системы с источниками радикалов 10— 10^3	1,0—3,0	150—250	20—200

чернил.

ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Характер травления	Примечание
Анизотропное неселективное	—
То же	—
Анизотропное селективное	—
То же	—
Изотропное селективное	Изотропное травление алюминия часто наблюдается при травлении через неорганическую маску
Анизотропное неселективное	—
Анизотропное селективное	В некоторых случаях используется водородная плазма, $CF_4 + H_2 + O_2$, $C_2HCl_3 + C_2F_5Cl_2 + O_2$

Материал	Рабочий газ	Процесс травления
Кремний	Ag	ИЛТ
Диоксид кремния	$\text{CHF}_3\text{CF}_4 + \text{H}_2, \text{C}_3\text{F}_8, \text{CF}_4 + \text{C}_3\text{F}_8$	РИПТ
Нитрид кремния	$\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ag}, \text{CF}_4 + \text{O}_2,$ $\text{SiF}_4 + \text{O}_2$	РИПТ
Ванадий	$\text{CF}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2, \text{F}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$	ПТ, РТ
Титан	$\text{CF}_4 + \text{O}_2, \text{SF}_6 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	ПТ
Вольфрам	$\text{CF}_4 + \text{He} + \text{O}_2, \text{CF}_4 + \text{Ag} + \text{O}_2$	ПТ
Молибден	$\text{CF}_4 + \text{CCl}_4 + \text{O}_2$	ПТ
Тантал	$\text{CF}_4 + \text{CCl}_4 + \text{O}_2$	РИПТ, РИЛТ
Хром	$\text{CF}_4 + \text{CCl}_4 + \text{O}_2$	РИПТ, РИЛТ
Золото, платина	$\text{CCl}_4 + \text{O}_2, \text{Cl}_2 + \text{O}_2, \text{CCl}_4 + \text{N}_2$ $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2, \text{CF}_3\text{Cl}, \text{CCl}_2\text{F}_2$	ПТ
Железо, никель, пермаллой, ферриты, гранаты	Ag	РИПТ, РИЛТ ПТ ИЛТ

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 16.1. Многослойный печатный монтаж в приборостроении, автоматике и вычислительной технике/Ошарин В. И., Борисов И. В., Московкин Л. И. и др. М.: Машиностроение, 1978. 216 с.
- 16.2. Котов Е. П., Махмудов М., Жак Л. И. Автоматизация процессов прессования многослойных печатных плат. М.: Радио и связь, 1981. 135 с.
- 16.3. Федулова А. А., Котов Е. П., Явич Э. Р. Химические процессы в технологии изготовления печатных плат. М.: Радио и связь, 1981. 135 с.
- 16.4. Ханке Х. И., Фабиан Х. Технология производства радиоэлектронной аппаратуры. М.: Энергия, 1980. 234 с.
- 16.5. Котов Е. П., Федулова А. А., Явич Э. Р. Многослойные печатные платы. М.: Советское радио, 1977. 123 с.
- 16.6. Лаврищев В. П.//Электронная промышленность. 1981. № 3. С. 14—17.
- 16.7. Parey P. D., Rodde A. F.//Solid State Techn. 1978. V. 22, № 4. P. 125—132.
- 16.8. Справочник технолога-приборостроителя. В 2 т./Под ред. Б. А. Скорохова. М.: Машиностроение. 1980. Т. 2. 606 с.
- 16.9. Скороцов К. Ф. Изготовление рельефных покрытий. М.: Машиностроение, 1981. 10 с.
- 16.10. Данилин Б. С., Киреев В. Ю. Ионное травление микроструктур. М.: Советское радио. 1979. 103 с.
- 16.11. Введение в фотолитографию/Под ред. В. П. Лаврищева. М.: Энергия, 1977. 400 с.
- 16.12. Курносое А. И. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высшая школа, 1980. 327 с.
- 16.13. Гритченко В. Н., Курочкин В. А., Пресс Ф. П.//Итоги науки и техники. Электроника. Т. 14. М., 1982. 3—75.

Характер травления	Примечания
Анизотропное, неселективное	—
Анизотропное селективное	Добавка гелия в смесь $CF_4 + O_2$ увеличивает селективность травления SiO_2 относительно Si
Анизотропное селективное	Добавка He в смесь $CF_4 + O_2$ увеличивает селективность травления Si_3N_4 относительно Si
Изотропное селективное	—
Изотропное высокоселективное	—
То же	—
Анизотропное селективное	—
То же	—
Изотропное высокоселективное	
Анизотропное селективное	
Изотропное высокоселективное	
Анизотропное неселективное	

17

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА

17.1. ВВЕДЕНИЕ

Гальванопластика — техника получения точных металлических копий путем электроосаждения металла на формы, которые по окончании процесса отделяются от осадка [17.1—17.3]. Используется в самых разнообразных отраслях промышленности, медицине, искусстве и научно-исследовательской работе для получения изделий и инструмента, а также для их воспроизведения и размножения.

В современной технике гальванопластически изготавливают изделия или инструмент, которые неэкономично, неэффективно или невозможно получить каким-либо иным способом.

Гальванопластическое изготовление изделий — электроформование, помимо экономии металла и облегчения конструкции, дает возможность придавать изделиям новые физико-механические свойства, что позволяет успешно решать разнообразные конструктивные проблемы и внедрять технологию гальванопластики в такие отрасли промышленности, как авиация, космонавтика, ракетостроение, микроэлектроника и т. д.

Часто гальванопластика позволяет создавать безотходные технологические процессы.

Технология гальванопластики в значительной степени используется для металлизации непроводников и особенно пластмасс [17.4].

Эта технология включает следующие этапы [17.2]:

- 1) конструирование и изготовление форм — металлических, неметаллических и комбинированных;
- 2) подготовка форм к нанесению проводящих или разделительных слоев;
- 3) нанесение проводящего слоя на неметаллические формы;
- 4) нанесение разделительного слоя на металлические формы;
- 5) электроосаждение заданного металла или сплава;
- 6) обработка тыльной стороны наращенного изделия;
- 7) отделение готового изделия от формы.

В последние годы разработаны комбинированные гальванопластические процессы, основанные на электроосаждении на формы относительно тонкого слоя металла с последующим обволакиванием или опрессовкой его пластмассой [17.3].

17.2. КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ФОРМ

Формой в гальванопластике называют изделие, на которое непосредственно осаждают металл, чтобы получить обращенную копию поверхности. В разных производствах формы называют матрицами, моделями, оправками, сердечниками, оригиналами и т. д. Для единообразия терминологии здесь во всех случаях используется термин «форма».

Выбор материалов для форм, их конструирование и изготовление — наиболее ответственные стадии в технологии гальванопластики.

Форма определяет конфигурацию, размер, точность и чистоту поверхности изготавливаемой детали.

По принципу использования формы подразделяют на постоянные (неразрушаемые) и одноразового использования — разрушаемые (выплавляемые, растворяемые, выжигаемые); по материалу — на металлические, неметаллические и комбинированные.

Формы могут быть сплошными и составными, иногда очень сложной конструкции [17.5]. Постоянные формы применимы только для изделий, допускающих разъем или отделение наращенного изделия от формы без ее повреждения.

Для изготовления изделий сложной конфигурации, не допускающих разъема, а также для изготовления единичных изделий используют разрушаемые формы.

При выборе материала для форм следует учитывать механические, физические и химические свойства, обрабатываемость, способность к образованию пассивных (разделительных) слоев, метод разделения, термический коэффициент расширения, природу осаждаемого металла, тип электролита (щелочной, кислый), твердость, способность к пайке, доступность и стоимость.

Очень важно в каждом отдельном случае правильно выбрать материал для форм. Форма не должна разрушаться от длительного пребывания в электролите, взаимодействовать с электролитом;

загрязнять его. Материал формы должен сохранять точность рельефа не только при комнатной температуре, но и в горячих электролитах (или расплавленных средах), в которых производят наращивание металла, не деформироваться при остывании, не обладать гигроскопичностью и легко связываться с наносимым проводящим или разделительным слоем. Стоимость гальванопластического изделия, а иногда даже сама возможность его изготовления часто зависят от формы. Так, формы для изготовления матриц для прессования грампластинок первоначально изготавливали из специального воскового сплава. Однако только создание новой формы, сконструированной из тонкого алюминиевого диска с двухсторонним лаковым покрытием, позволило осуществить выпуск долгоиграющих, а также стерео- и видеопластинок.

При конструировании форм необходимо учитывать особенности процесса электроосаждения металлов, в частности рассеивающую способность электролита. Часто процесс гальванопластического изготовления можно значительно упростить небольшими изменениями конструкции, не влияющими на функциональные характеристики изделия. Наружные углы форм должны быть закруглены по возможно большему радиусу во избежание роста дендритов. Внутренние углы должны иметь маленькие радиусы (по крайней мере равные толщине осаждаемого металла). В формах сложной конфигурации следует предусматривать отверстия для удаления шлама и промывных вод и для отвода газов в процессе нанесения покрытия.

Способы изготовления форм очень разнообразны и меняются в зависимости от материала, назначения детали, ее конфигурации, размеров и т. д.

17.2.1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Одним из лучших материалов для изготовления точных постоянных форм является хромоникелевая сталь 12Х18Н9 или 12Х18Н10Т. Однако механическая обработка этих сталей очень трудоемка [17.3]; кроме того, они немагнитны и не поддаются термической закалке.

Недостатком стали 12Х18Н10Т является небольшая твердость, поэтому она непригодна для изготовления форм малых (например, миллиметровых) сечений. Вследствие небольшой твердости формы из коррозионностойкой стали можно подвергать деформации при снятии с них наращенных деталей. В связи с высокой стоимостью материала формы из коррозионностойких сталей следует использовать только при необходимости наращивать металл из кислых электролитов.

В тех случаях, когда можно нарастить слой металла из щелочных электролитов (пирофосфатных, этилендиаминовых, аммиачных), следует использовать хромистые, инструментальные и конструкционные стали.

Формы из сталей 4X13, 3X13, 2X13, У8, 10 и 45 проще поддаются механической обработке, так как их твердость может быть увеличена путем термической обработки. Например, сталь 4X13 закаливается до твердости НВ 430—500, а сталь У8 — до твердости НВ 600—650. С одной формы из конструкционных сталей можно снимать до 1000 деталей. Кроме того, хромистые и конструкционные стали значительно дешевле, чем хромоникелевые.

При необходимости использовать формы из обычных сталей в кислых электролитах на их поверхность предварительно наносят «защитный» слой, например, меди в щелочном электролите. Для обеспечения беспористости «защитного» слоя толщина его должна составлять не менее 30—50 мкм.

Медь или латунь применяют для постоянных форм в тех случаях, когда изготовление рельефа выполняется гравированием или травлением.

Формы из меди используют также при гальванопластическом изготовлении изделий электролизом расплавленных сред.

Свинцовые формы применяют для снятия копий тиснением с металлических оригиналов, имеющих небольшой рельеф. Наибольшее распространение формы из свинца получили в полиграфии для производства гальваностереотипов.

Формы из алюминия и его сплавов используют как в качестве разрушаемых (растворяемых), например в производстве волноводов [17.6], так и в качестве постоянных — для изготовления микроминиатюрных плоских и сложнопрофилированных изделий [17.7].

Основным преимуществом алюминиевых форм является то, что они легко подвергаются механической обработке и могут быть изготовлены литьем. Алюминиевые формы легкие, что особенно ценно при изготовлении крупногабаритных деталей. Недостаток форм из алюминиевых сплавов: невысокая твердость и малая коррозионная стойкость.

Для получения микроминиатюрных изделий в микроэлектронике используют постоянные формы из циркония и титана, особенно удобные тем, что разделительный слой на них образуется самопроизвольно на воздухе. Достоинством титановых сплавов является их высокая прочность при обычных и повышенных температурах, что позволяет готовить из них формы большой длины с малым поперечным сечением. Преимущества титановых сплавов — их легкость и высокая коррозионная стойкость, недостатки — трудоемкость обработки и высокая стоимость.

В тех случаях, когда необходимо изготовить формы из материала с низким коэффициентом теплового расширения, используют никелевые сплавы, такие как инвар и ковар. Однако никелевые сплавы сравнительно дороги и трудно обрабатываются.

Легкоплавкие сплавы применяют для получения разрушаемых форм. Температура плавления этих сплавов колеблется от 50 до 250 °С, и выбирают ее в зависимости от материала исходной

ТАБЛИЦА 17.1

**СОСТАВ И СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ,
ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЪ ОТЛІВКІ ФОРМ**

Компоненты и их массовая доля в сплаве, %					Темпе- ратура плавления, °С	Твер- дость, МПа	Плот- ность	Электриче- ская прово- димость, МСм/м
Pb	Sn	Cd	In	Bi				
18,0	12,0	—	21,0	49,0	58	120	9,0	1,3
27,0	13,0	10,0	—	50,0	70	80	9,6	2,1
25,0	12,5	12,5	—	50,0	69—71	100	9,5	2,3
36,5	19,0	9,5	—	35,0	70—100	120	9,6	2,2
40,2	—	8,2	—	51,6	92	60	10,4	1,5
40,0	—	15,0	—	45,0	92—100	90	10,2	2,3
32,0	15,5	—	—	52,5	95	90	9,7	1,5
28,0	22,0	—	—	50,0	95—100	100	9,5	1,9
40,0	15,0	—	—	45,0	95—100	100	9,9	1,4
33,4	33,3	—	—	33,3	95—140	110	9,1	1,9
—	26,0	20,0	—	54,0	103	180	8,6	4,1
44,5	—	—	—	55,5	124	110	10,6	1,0
—	42,0	—	—	58,0	138	190	8,1	4,0
—	60,0	—	—	40,0	138—170	190	8,0	4,1

модели (дерево, гипс, пластмассы и т. д.). В табл. 17.1 приводятся состав и свойства легкоплавких сплавов, используемых для отливки форм.

Недостаток форм из легкоплавких сплавов — их непригодность для изготовления деталей высокой точности. Вследствие низкой температуры плавления они нестабильны в размерах при комнатной температуре. Кроме того, материал форм частично остается на детали после выплавления, и его приходится удалять путем химической или механической очистки. Если на стенках готовой детали остается висмут, он может послужить причиной возникновения хрупкости осажденного никеля или меди. Чтобы облегчить полное удаление формы, готовые детали рекомендуют до осаждения металла подвергнуть пассивации в растворах хроматов и бихроматов.

Формы выплавляют в нагретом силиконовом масле.

Разрушаемые (растворяемые) формы можно готовить также из цинка и его сплавов. Известен сплав марки ЦАМ, содержащий 78—82 % Zn; 0,005—2 % Mg; 1 % Cu, остальное алюминий. Этот сплав поддается литью и хорошо воспроизводит рельеф формы. Из готовых деталей сплав ЦАМ вытравливают в холодном 1 %-ном растворе соляной кислоты.

Легкоплавкий эвтектический сплав, содержащий 92 % Sn и 8 % Zn (температура плавления 250 °С), используют при изготовлении теплообменников. Выплавляют его в горячем масле при 250 °С. Остатки могут быть удалены раствором карбоната натрия или разбавленной соляной кислотой. Для ускорения процесса растворения разрушаемые формы обычно делают пустотелыми.

17.2.2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Гипсовые формы широко применяют в художественной гальванопластике [17.8]. Недостатком гипса является его гигроскопичность, поэтому формы из гипса необходимо пропитывать специальными составами, чтобы сделать их водонепроницаемыми.

Формы из восковых композиций (часто не содержащие натурального воска) также используют в художественной гальванопластике и полиграфии. Особый интерес представляют безусадочные, восковые композиции, массовая доля компонентов в которых, %: I. Воск пчелиный 30, канифоль 70. II. Воск пчелиный 25, канифоль 15, парафин 40, стеарин 20.

Наиболее широко применяются в современной гальванопластике формы из пластмасс. В табл. 17.2 приводятся свойства некоторых пластмасс, используемых для изготовления форм. Оптически точные рефлекторы, параболлоиды, эллипсы, призмы и т. д. изготавливают при использовании дешевых, легких и прочных форм из эпоксидных смол. Используются также формы из эпоксидных смол, армированных стеклом.

ТАБЛИЦА 17.2

СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС, ИСПОЛЗУЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОРМ

Материал	Плотность	Температура отверждения, °C	Продолжительность отверждения, ч	Усадка, %	Влагопоглощение за 24 ч, %	Температура разложения, °C
Стиракрил ТШ	1,16—1,18	24	2—3	0,2—0,3	0,2	150—200
Пластмасса АСТ-Т	1,14—1,18	24	2—3	0,3—0,5	0,14	150—200
Полиэфирная смола ПН-1	1,12—1,18	20—100	1/8—2	6,6	0,11	250—260
Эпоксидная смола ЭД-5	1,2—1,25	20—200	1—24	До 2,0	—	340—400
Полистирол	1,1	170—200	—	0,4—0,5	0,07	300

Эпоксидные пластмассы обладают высокой физической и химической стойкостью, минимальной усадкой, не превышающей 0,2 %, и способны отверждаться без применения давления при комнатной температуре. К недостаткам этих композиций следует отнести их высокую вязкость, сравнительную длительность отверждения, токсичность отвердителей и трудность удаления воздуха из смесей. Следует иметь в виду, что не полностью отвержденные эпоксидные смолы могут загрязнять электролит и вызывать хрупкость никеля.

Акриловые пластмассы способны отверждаться при комнатной температуре за короткое время без приложения давления, точно воспроизводят рельеф оригинала; кроме того, они дешевле эпоксидных и полиэфирных смол.

Описаны постоянные эластичные формы для сосудов сложной конфигурации. Тонкостенные формы из пластизола обладают твердостью при температуре осаждения никеля и размягчаются (свертываются) при нагреве до 100 °С, что позволяет, как перчатку, извлекать их из готового изделия. При последующем охлаждении формы вновь самопроизвольно распрямляются и поэтому могут быть использованы неоднократно.

Оболочковые формы применяют для изготовления сосудов с очень гладкой внутренней поверхностью и малым выходным отверстием, например для хранения крови под давлением.

Для изготовления пористых (ячеистых) структур значительной (>5 мм) толщины с размером пор 0,25—2,5 мм используют пенопласты, которым сообщают электропроводность либо путем добавления проводящих веществ к массе смолы, либо путем химического восстановления металлов. Через такую форму прокачивают электролит, причем на поверхности ее стенок осаждается металл. По окончании наращивания основу выжигают.

Постоянные формы из каучука КСЛЕ на основе органополисилоксанов рекомендуются для цифropечатающих механизмов вычислительных машин, цилиндрических преобразователей угла в код, косозубых шестерен с малым (до 30°) углом наклона зубьев и др. Каучук КСЛЕ выпускается Казанским заводом синтетического каучука (ТУ 38-40375—71). Отверждение этой композиции происходит при комнатной температуре. В качестве отвердителя используется катализатор К-1. Время отверждения 24 ч. Каучук КСЛЕ представляет собой низковязкий продукт (с вязкостью 10—20 мпн по вискозиметру ВЗ-1), способный легко заполнять узкие щели и точно копировать поверхность.

Для изготовления точных изогнутых волноводов предложено готовить формы из полиэфира метакриловой кислоты. Такие формы легко обрабатываются и полируются, а при нагреве выше 60 °С приобретают эластичность, что позволяет легко извлекать форму из готовой детали. Для изготовления растворимых форм из пластмасс используют акрилаты, поливинилхлориды, полистирол и др. Растворяют пластмассовые формы после осаждения металла в органических растворителях. Для растворения низкомолекулярного оргстекла используют хлороформ, ацетон, бензол. Полистирол и пенопласты на его основе растворяют в бензоле.

Большой интерес представляют формы из токопроводящих пластмасс, так как они не требуют нанесения проводящего слоя. В качестве проводящих наполнителей для пластмасс используют порошки железа, графит, ацетиленовую сажу и т. д.

Например, используют композицию следующего состава, массовая доля в частях: фурфуролацетиленовый мономер 37, ацетиленовая сажа 12, ацетон 4, дибутилфталат 10, бензолсульфокислота 6. После смешения компонентов получается густая масса, полимеризация которой происходит при комнатной температуре в течение

6—48 ч (в зависимости от состава). Формы из этой композиции изготавливают методом литья.

Формы из стекла используют для изготовления рефлекторов, а также в микроэлектронике.

Для получения резьбовых поверхностей на цилиндрическую основу наматывают с заданным шагом нить из стекловолокна или микропровод в стеклянной изоляции. После осаждения металла нить удаляют.

17.2.3. КОМБИНИРОВАННЫЕ ФОРМЫ

Комбинированные формы, состоящие из металла и непроводника, например для получения сеток с отверстиями заданной формы, размера и расположения, готовят фотографическим путем. Способ применяется для изготовления трущихся сеток центрифуг, сеточных пластин для электрических бритв и т. д.

Запатентован способ изготовления формы — вращающегося катода для получения перфорированной фольги. Для облегчения отделения фольги форму готовят в виде цилиндра из непроводника, на который плотно насажена рубашка из коррозионностойкой стали с отверстиями, заполняемыми силиконовой смолой.

Примером сложной комбинированной формы является форма для устройства, имеющего каналы для пропускания жидкости. Форму готовят в два приема: сначала из силиконовой смолы с выступами для получения открытых каналов путем электроосаждения никеля. Затем открытые каналы в никелевой детали заполняют восковой композицией, поверхность воска серебруют, поверхность никеля активируют и вторично наращивают никель, получая закрытые каналы, из которых воск выплавляют [17.9].

17.3. ПОДГОТОВКА ФОРМ К НАНЕСЕНИЮ ПРОВОДЯЩИХ ИЛИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Подготовка форм к нанесению проводящего или разделительного слоя сводится обычно к следующим операциям: очистка, обезжиривание, пропитывание, создание шероховатости, сенсibilизация, активирование [17.2].

Последовательность операций, их число, а также сами способы проведения операций зависят от материала формы, способа нанесения проводящего или разделительного слоя и способа нанесения покрытий.

Во всех случаях поверхность формы должна быть тщательно очищена и обезжирена. В тех случаях, когда проводящий слой наносят графитированием, металлическими порошками, эмалями или испарением металла в вакууме, поверхность должна быть чистой и сухой.

Гигроскопические непроводники, способные разрушаться в растворах электролитов, необходимо перед металлизацией делать водонепроницаемыми, что достигается либо пропитыванием форм

соответствующими составами, либо нанесением защитных лаковых пленок.

В случаях, когда проводящий слой наносят путем химического восстановления металлов из их водных растворов, необходима обработка поверхности в растворах хлорида олова, называемая сенсбилизацией, с последующей обработкой в растворах драгоценных металлов, называемой активированием.

В последние годы разработан ряд растворов для комплексных обработок, например травления с одновременной сенсбилизацией, травления с одновременным активированием, сенсбилизации с одновременным активированием. Последняя обработка получила название прямого активирования, а растворы для прямого активирования делят на два вида — ионные и коллоидные. В тех случаях, когда после прямого активирования каталитические свойства поверхности недостаточны для инициирования реакции химического восстановления, поверхность дополнительно обрабатывают раствором акселератора [17.4]. Подготовка поверхности алюминия при использовании его для изготовления постоянных форм заключается в анодировании его в серной кислоте.

17.4. НАНЕСЕНИЕ ПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ НА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Способы нанесения проводящего слоя на непроводники можно классифицировать следующим образом:

а) механическое нанесение проводящего слоя (графитирование, покрытие металлическими порошками, проводящими лаками и эмалями);

б) химическое нанесение проводящего слоя (химическое восстановление металлов и сплавов из водных растворов их соединений или получение пленок соединений металлов, в том числе проводящих оксидов и халькогенидных пленок);

в) термическое восстановление металлов из их соединений (термическое восстановление металлов из газовой фазы или нанесение проводящих паст с последующим вжиганием);

г) вакуумное нанесение металлов;

д) пневматическое нанесение металлов.

Каждый из этих способов имеет свою область применения, свои достоинства и недостатки.

Наиболее широкое применение в гальванопластике нашли механические и химические способы нанесения проводящего слоя.

17.4.1. МЕХАНИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ

Графитирование

В современной гальванопластике проводящий слой из графита используют главным образом при воспроизведении скульптур, барельефов и других изделий, не требующих прецизионной точности.

Графит, предназначенный для нанесения проводящего слоя, измельчают в фарфоровой шаровой мельнице или фарфоровой ступке. Затем очищают от примесей силикатов и оксидов железа последовательной обработкой в соляной кислоте и едком натре. После тщательной промывки графит сушат и просеивают через сито с числом отверстий не менее 400 на 1 см². Сухой графит наносят на поверхность формы волосяной кисточкой и растирают до появления металлического блеска.

Сухое графитирование — пыльная и продолжительная операция. Поэтому предпочитают наносить графит в виде водной суспензии (200—300 г/л). Суспензии можно готовить не только с водой, но и с каким-либо растворителем или клеем.

Недостатком графита является его значительное удельное сопротивление. Предложено несколько способов увеличения электрической проводимости графитного проводящего слоя:

- а) к графиту добавляют металлические порошки;
- б) используют серебрение графита.

Для этого графит смешивают с солью серебра (100 г графита + + 15 г нитрата серебра + 200 мл воды), сушат и прокаливают.

По окончании графитирования поверхность необходимо тщательно обдуть струей воздуха для удаления не связанного с поверхностью графита. Известен способ, по которому графит наносят не на готовую форму, а на стенки пресс-формы, которую затем заполняют пластмассой. После отверждения пластмассы графит образует прочное проводящее покрытие на поверхности готовой формы.

Графит плохо смачивается водой, поэтому перед заливкой в ванну графитированную поверхность смачивают смесью электролита с разбавленным спиртом.

Нанесение металлических порошков и токопроводящих эмалей

Часто вместо графита для нанесения проводящего слоя используют металлические порошки, состоящие обычно из меди или бронзы. Бронзовый порошок можно наносить на формы (например, из воска), как и графит, волосяной кистью; можно применять смесь порошка с разбавленным лаком (300 г порошка на 1 л лака). Готовую смесь наносят на поверхность кистью или пульверизатором.

Для нанесения проводящего слоя используют также эмульсию, массовая доля компонентов в которой составляет, %: порошок бронзы 70—90, растворимое стекло 10—30, эпоксидная смола 2—5.

В последнее время для нанесения проводящего слоя разработаны токопроводящие эмали на основе карбонильного никеля, например, термопластичная акриловая эмаль АС-588. Эмаль представляет собой суспензию карбонильного никеля в растворе смол АС и БМК-5. В качестве растворителя используют растворитель-

тель 648. Для этой же цели используют суспензию из 1 ч. (массовая доля) карбонильного железа и 2 ч. дихлорэтана. После нанесения суспензии формы сушат при 100 °С. Известна проводящая эмаль, состоящая из высокодисперсного порошка серебра, нитроцеллюлозного лака и разбавителя (амилацетат, ксилол, толуол). Лак следует готовить такой вязкости, чтобы его можно было распылять из пистолета.

Предложена проводящая краска, включающая органическую смолу (типа АБС), растворитель (0,5—1,5 % от массы смолы) и тонкодиспергированный порошок сажи (40—45 % от массы смолы).

17.4.2. ХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ

Разработаны способы химического восстановления металлов из их соединений для получения проводящих покрытий из серебра, меди, золота, платины, никеля, кобальта, сурьмы и т. д. Химическим путем готовят также пленки из оксидов металлов и халькогенидные пленки сульфидов и селенидов металлов. Не все эти пленки используются в гальванопластике в равной степени. Наиболее широко применяются пленки серебра и меди. Остальные пленки используют в тех случаях, когда проводящий слой должен обладать дополнительными свойствами, например магнитными, эмиссионными, полупроводниковыми и др.

Преимущество процесса химического получения проводящего слоя состоит в возможности металлизации изделий сложного профиля и тонких узких каналов и отверстий. Химическое нанесение проводящего слоя позволяет получать наиболее точные копии поверхности.

Получение пленок серебра

В основе процесса химического серебрения лежит реакция восстановления серебра из его соединений. Обычно используют нитрат серебра или комплексную соль $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$. В качестве восстановителей применяют формальдегид, глюкозу, моносахариды, сегнетову соль, пирогаллол и др.

В связи с тем, что аммиачные растворы серебра способны к образованию взрывчатых веществ — азидов и нитридов серебра, большой интерес представляют комплексообразователи, не содержащие аминогрупп.

Самопроизвольное разложение аммиачных растворов серебра предотвращается добавлением небольших количеств персульфата аммония. Последний препятствует также образованию взрывоопасных соединений.

Химическое серебрение можно выполнять способами погружения, полива и аэрозольным методом.

Составы растворов различного назначения приведены ниже.

Серебрение материалов, не разрушающихся в щелочах

А. Серебра нитрат, г/л	2,5
Кали едкое, г/л	2,5
Аммиак водный концентрированный — до растворения осадка	
Б. Глюкоза, г/л	2,5
Отношение А : Б = 1 : 1. Температура 10—12 °С	

Серебрение материалов, омыляемых щелочами

А. Серебра нитрат, г/л	7,0
Б. Пирогаллол, г/л	5,5
Кислота лимонная, г/л	3,0
Отношение А : Б = 1 : 1. Температура 15—20 °С	

Раствор, способный выдержать длительное хранение до и после многократного употребления

Оксид серебра, свежесосажден- ный, г/л	18—36
Лимонная кислота, г/л	60—240
Тномочевина, г/л	40—80

Серебрение аэрозольным методом (из двухсолового пистолета):

А. Серебра нитрат, г/л	25
Аммиак (28 %-ный), мл/л	50
Б. Гидразинсульфат, г/л	9,5
Аммиак (28 %-ный), мл/л	10
Отношение А : Б = 1 : 1	

Химическое меднение

Наиболее широко применяется для нанесения проводящего слоя. Растворы для химического меднения содержат комплексную соль меди, вещества, регулирующие рН, восстановитель и стабилизирующие добавки. Примером может служить раствор, отличающийся высокой (0,5 мкм/мин) скоростью осаждения и стабильностью:

Состав, г/л:	
меди сульфат	35—70
сегнетова соль	170—200
натр едкий	50—75
диэтилдитиокарбамат натрия, мл/л	1,0—10
формальдегид, мл/л	20—30
рН	12—13
Температура, °С	20—25

Химическое меднение, как и химическое серебрение, можно выполнять аэрозольным методом. Для увеличения скорости осаждения меди и улучшения структуры слоя предлагается вводить в раствор ионы никеля, магния и дипиридил, а также продувать через раствор кислород или кислородсодержащий газ. Имеется возможность автоматического регулирования состава растворов химического меднения, а также способ их регенерации [17.9].

Химическое никелирование

Физико-химические основы и технология процесса химического никелирования непроводников изложены в работе [17.10].

Особый интерес для гальванопластики представляют растворы, работающие при низких (40—60 °С) температурах [17.9]:

Состав, г/л:	
никеля хлорид	5—20
кислота янтарная	8—12
натр едкий	4
натрия гипофосфит	15—20
натрия фторид	1—2
pH	6,6
Режим осаждения:	
температура, °С	40
скорость, мкм/ч	2

Запатентован раствор, позволяющий осуществить процесс при температуре 25 — 35 °С со скоростью осаждения $2,2 \times 10^{-2}$ мг/(см²·мин) [17.9]:

Состав, г/л:	
никеля хлорид	5
натрия гипофосфит	30—50
натрия цитрат	12,5
pH	10,5

Химическое кобальтирование

Процесс используют в гальванопластике только в тех случаях, когда заданы магнитные свойства проводящего слоя. Так, для записи сигналов высокой частоты рекомендуется покрытие, состоящее из 93 % Со и 7 % Р с $H_c = 40$ кА/м, $B_r = 0,85$ Тл и $K_H = 0,75$. Такое покрытие получают из раствора [17.9]:

Состав, г/л:	
кобальта хлорид	35,7
натрия гипофосфит	20,14
аммония хлорид	42,8
кислота лимонная	31,5
pH	9
Температура, °С	90

Раствор химического кобальтирования [17.9]:

Состав, моль/л:	
кобальта хлорид	0,002—0,3
калия гидрофосфат	0,1—0,5
глицин	0,01—1,00
натрия тетраборат	0,1
pH	9,5—11,0
Температура	Комнатная

Химическое золочение

Применяется в тех случаях, когда требуются высокая электропроводность и высокие эмиссионные характеристики проводящего

слоя [17.4]. Раствор для химического золочения, отличающийся высокой стабильностью [17.9]:

Состав, г/л:	
калия дигиано-(I) аурат (в пересчете на металл)	3—3,5
тринатрийфосфат	50
кислота лимонная	2—10
никеля карбонат основной	0,1—1
трилон Б	1—10
Температура, °C	—87—100

Химическое палладирование

Раствор для химического палладирования:

Состав, г/л:	
палладия хлорид	3—5
25 %-ный аммиак водный	15—30
натрия гипофосфит	10—30
натрия тиосульфат	0,025—0,035
Температура, °C	40—60

При комнатной температуре срок хранения раствора не ограничен [17.9].

Химическое платинирование

Известно несколько растворов химического платинирования. Для получения платинированных пластмассовых электродов используют раствор, который готовят из двух:

1. 10 мл кислоты хлороплатиновой (10 г/л Pt), свободной от ионов хлора; 40 мл аммиака концентрированного.

2. 150 мл дистиллированной воды: 30 капель 50 %-ного раствора гидразина; 16 капель 5 %-ного ионилфенолтергитола; 0,08 г пара-аминобензолсульфоновой кислоты; 0,08 г 2—7-нафталиндисульфокислоты.

Для платинирования раствор 2 вливают в раствор 1 при комнатной температуре, погружают инертный электрод и нагревают раствор до 70 °C, 30 мин [17.9].

Нанесение халькогенидных пленок

Проводящие слои сульфидов металлов обычно наносят химическим осаждением из раствора, содержащего соль металла и сульфидирующий агент, обычно тиомочевину [17.11].

Преимущественное осаждение слоя сульфида металла на покрываемой поверхности, а не в объеме раствора достигается путем предварительной подготовки поверхности формы (очисткой, гидродиффузией, активированием и т. д.).

Пленки сульфида свинца получают из раствора:

Состав, г/л:	
соль свинца (ацетат или нитрат)	1,5—2,0
кали едкое	20—30
тиомочевина	20—30
Режим осаждения:	
температура, °C	20—25
продолжительность, мин	20—30

Пленки сульфида меди осаждают из раствора:

Состав, г/л:	
меди сульфат	5
натрия ацетат	150
тиомочевина	1,0—1,5
Режим осаждения:	
температура, °C	60—70
продолжительность, мин . .	45—60

Недостаток способа — нестабильность растворов, позволяющая производить только одnorазовую обработку форм. Для устранения этого недостатка используют адсорбционный метод нанесения сульфидов металлов, заключающийся в последовательной обработке поверхности раствором соли металла, водой и раствором сульфидизирующего агента. Адсорбция на поверхности продуктов гидролиза соли металла происходит на стадии промывки водой.

Введение в состав сорбционного раствора поверхностно-активных веществ позволяет упростить технологию подготовки поверхности.

К достоинствам сорбционного метода относятся стабильность применяемых материалов, малая продолжительность процесса (2—3 мин), высокая точность воспроизведения поверхности (толщина проводящего слоя составляет десятки нанометров).

Известен также способ получения пленок сульфида кадмия из растворов, содержащих аммиачный комплекс кадмия и тиомочевину.

Для получения пленок селенида свинца на стекле используют следующий состав раствора, моль/л: свинца нитрат 0,01, натрия цитрат 0,04, селеномочевина 0,03, гидразин 0,01; $\text{pH} = 7,8$, температура 25 °C. Натрия цитрат связывает ионы свинца в комплекс, гидразин поддерживает необходимую щелочность. Ввиду неустойчивости селеномочевины в водных растворах последние готовят непосредственно перед работой, растворением селеномочевины в дистиллированной воде с добавкой сульфита натрия в качестве антиокислителя в молярном отношении к селеномочевине 1 : 10.

Осаждение селенида свинца на поверхности, предварительно sensibilizированной хлоридом олова, начинается сразу и задолго до возникновения золь селенида свинца в объеме раствора.

Нанесение проводящих слоев из оксидов металлов

Известны [17.9] способы создания проводящих покрытий из оксидов свинца, цинка, кадмия и титана с последующей катодной поляризацией для их восстановления, а также оксидов алюминия, галлия, индия и таллия, обладающих высокими декоративными и антикоррозионными свойствами. Сообщается, что оксиды олова SnO_2 или индия In_2O_3 на поверхности стекла являются не только проводящими, но и разделительными слоями.

Прозрачные проводящие слои из оксидов металлов, нанесенные на стекло, применяют в качестве антиобледенителей для защитных ветровых стекол, подложек для создания электролюминесцентных слоев и т. д. Способ включает следующие стадии:

1. Обработка поверхности в парах хлоридов титана или олова (сенсбилизация).

2. Контактирование поверхности с частицами гидроксида осаждаемого металла, например, алюминия или индия.

3. Обработка поверхности в камере при относительной влажности 35—40 % и температуре 75—100 °C в течение нескольких минут.

По другому способу оксиды или гидроксиды металлов диспергируются в эластомере (например, 1,3-бутадиене) и наносятся на непроводящую поверхность. После испарения растворителя дисперсия подвергается химическому или электрохимическому восстановлению, в результате чего на поверхности образуется проводящий металлический слой.

17.5. НАНЕСЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО СЛОЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Возможность снятия гальванических копий с металлических форм, так же как и высокая точность копирования, достигается путем нанесения на поверхность металла тонкого разделительного слоя. Это очень важная операция, так как в случае нарушения разделительного слоя гибнет не только копия, но и оригинал, с которого копию снимают [17.12].

Прочность сцепления металла с основой зависит от материала формы, характера рельефа копируемой поверхности, природы веществ, образующих разделительный слой, концентрации этих веществ, чистоты поверхности формы, размера и конфигурации копируемого изделия, природы осаждаемого металла и условий осаждения (плотности тока, кислотности, температуры), а также физико-механических характеристик осаждаемого металла и толщины наращиваемого слоя.

Разделительные слои должны отвечать следующим требованиям:

а) омическое сопротивление разделительного слоя должно быть не настолько велико, чтобы препятствовать прохождению нужного для электроосаждения тока;

б) разделительный слой должен покрывать форму равномерно и полностью;

в) разделительный слой не должен растворяться в электролите или восстанавливаться катодно до осаждения первичного беспористого слоя металла.

Действенность разделительного слоя зависит от состава электролита и условий осаждения металла. Слой, надежность которого удовлетворительна в кислом электролите, может оказаться не-

надежным в щелочном, а слой, надежный в холодном сульфатном электролите, может оказаться ненадежным в горячем хлоридном электролите.

17.5.1. МЕХАНИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Для приготовления восковых разделительных слоев используют следующие растворы: а) раствор пчелиного воска (0,05—0,5 %) в скипидаре, содержащем 1 % сероуглерода; б) раствор 100 г пчелиного воска и 50 г канифоли в 1 л тетрахлорида углерода, в который введено 400 г графита.

Применение восковых слоев ограничивается ваннами, работающими при комнатной температуре. Восковые и графитовые пленки ничтожной толщины облегчают отделение наращенных изделий от форм благодаря смазывающему действию.

Разделительный слой образуется также в растворе лиофильных коллоидов (желатина, альбумина, агар-агара и т. д.) в воде. Используют также тонкие пленки полиэфира на основе полиэтилентерефталата или силиконового масла.

Для отделения меди от меди рекомендуется тонкая пленка масляной эмульсии (80—90 % воды и 10—20 % эмульгированной масляной смазки, состоящей из минерального масла, эмульгатора и связующего). В качестве эмульгаторов используют неионные, катионные или анионные эмульгаторы, монолаураты, моностеараты и т. д.; в качестве связующего (растворимого в воде и в масле) — спирты, гликоли, гликолевые эфиры.

По другому способу на металлическую форму наносят смесь, содержащую 2—20 % органического полярного насыщенного водонерастворимого алифатического соединения, например жирной кислоты (стеариновой, пальмитиновой), жирного спирта (додецилового, лаурилового), сложного эфира (бутилстеарата, изопропилпальметата) и небольшого количества (массовая доля 0,05—1 %) серосодержащего соединения (пара-бутилсульфата, лаурилмеркаптана).

Для отделения больших тонкостенных структур на формы наносят сухую смазку дисульфида вольфрама.

17.5.2. ХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

В зависимости от металла формы на нем могут быть образованы оксидные, сульфидные, иодидные, фосфатные, халькогенидные пленки.

Разделительный слой наносят погружением, обливанием, пульверизацией или путем натирания слабым раствором соответствующей соли. Толщина разделительного слоя зависит от концентрации соли, температуры и продолжительности выдержки в растворе.

ТАБЛИЦА 17.3

ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Металл формы	Наращиваемый металл	Нанесение разделительного слоя
Медь	Медь	Обработка 3 %-ным раствором сульфида натрия до образования пленки сульфата меди, заметной по изменению цвета
»	»	Обработка водным раствором, содержащим ПАВ (алкилтиокарбонаты, алкил- или арилтиосульфаты), и полярный водорастворимый тиол (меркаптаны, тиокарбоксилаты, тиомочевину) в количестве 0,5—20 %
»	»	Обработка спиртовым раствором нигрозина (2 г нигрозина в 1 л 96 %-ного спирта)
»	»	Обработка в водном растворе бензотриазола (массовая доля 0,1—1 %), содержащем в качестве смачивающего агента спирт (массовая доля 5—20 %)
»	»	Обработка в 5 %-ном растворе селеновой кислоты или в растворе порошка селена в азотной кислоте до возникновения серой окраски
Медь	Никель	Обработка в свежеприготовленном 0,3 %-ном растворе бихромата калия, 5—7 мин при комнатной температуре
Никель Никель и его сплавы	» Никель и его сплавы	То же, 15—20 с
Коррозионностой- кая сталь, хроми- стая сталь	Никель	Обработка в водном растворе, содержащем калия бихромат (массовая доля 1,5—2,5 %) и азотную кислоту (объемная доля 18—22 %), в течение 15—30 мин при 45—60 °С
Алюминий и его сплавы	Медь	Термическая обработка с последующим анодированием в серной кислоте (200 г/л) при $D_H = 1$ А/дм ² , 20 °С в течение 2 мин
То же	Цинк	Введение в электролит для наращивания цинка сурьмы в весьма малых концентрациях способствует образованию разделительного слоя на алюминии (облегчает процесс снятия катодного цинка с алюминиевых листов)
»	Медь	Катодная поляризация в сульфатном электролите меднения. Прочность сцепления между наращиваемой медью и алюминием 10 г/см ²
Алюминий (при использовании в качестве раство- ряемых форм)	»	Обработка в цинкатном растворе состава, г/л: едкий натр 50; оксид цинка 5; хлорид железа 2; сегнетова соль 50; нитрат натрия 10. Температура 60 °С, продолжительность 90 с

Металлы формы	Наращиваемый металл	Нанесение разделительного слоя
Серебро	Медь	Обработка спиртовым раствором иода (0,01 г/л) или водным раствором сернистого натрия (5 г серы на 1 л)
Легкоплавкие сплавы	»	Обработка в растворе, содержащем 10—20 г/л бихромата калия и 1—5 мл/л концентрированной азотной кислоты
Свинец	Железо в горячих сильноокислых электролитах	Обработка в концентрированном (100—150 г/л) горячем (70 °С) растворе бихромата калия в течение 5—10 мин с последующим графитированием
»	То же	Обработка 0,5 %-ным раствором бихромата калия
Легкоплавкие сплавы, содержа- щие свинец	Медь, никель, серебро	Сначала активация в растворе борфтористоводородной кислоты в течение 2—5 с при комнатной температуре, затем анодная обработка в 3 %-ной (массовая доля) серной кислоте при $D_K = 1 \text{ А/дм}^2$ в течение 20 с
Сплав свинца и висмута		Анодная обработка в серной кислоте (разделительный слой из пероксида свинца)
Сплав марки Л141 (50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn, 12,5 % Cd) Сталь	Магнитотвердые сплавы	Обработка в растворе, содержащем 6 г/л бихромата натрия и 9 мл/л концентрированной серной кислоты при температуре 60 °С в продолжительности 30 с
		Фосфатирование стали создает разделительный слой из фосфатной пленки (барабан из фосфатированной стали применяют для непрерывного получения металлических магнитных лент)

Если разделительный слой очень груб, то возможны искажения копий, образование пятен и гофра; если он слишком тонок, то есть опасность срастания формы с наращиваемой копией.

В случае сильноокислых электролитов следует наносить более толстые разделительные слои.

Необходимость создания разделительного слоя на формах из легкоплавких сплавов вызвана тем, что при их выплавке на стенках деталей остаются частицы сплава.

После нанесения разделительного слоя форму быстро промывают и сейчас же завешивают в ванну, обязательно под током во избежание растворения разделительного слоя.

В табл. 17.3 приводятся примеры приготовления разделительного слоя на формах из различных металлов путем химического изменения поверхности.

17.5.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

В то время как пленки, полученные путем химического изменения поверхности, зависят от состава металла формы, электроосажденные пленки могут быть нанесены на металлы и сплавы любого состава.

Известным разделительным слоем является электроосажденный хром. Его действенность обусловлена тем, что он покрыт слоем оксида, который самопроизвольно возобновляется.

Разделительными слоями также могут служить электроосажденные мышьяк и сурьма.

В некоторых случаях, например, при получении осадков железа на железных формах в горячем хлоридном электролите в качестве разделительного слоя можно использовать электроосажденные молибден или вольфрам, а также электроосажденный оксид молибдена.

Электроосажденный рений также может быть разделительным слоем. Его применяют в производстве беспористой медной фольги; оксиды рения обладают электрической проводимостью и исключают образование пор в фольге.

17.5.4. САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Электроосажденные покрытия обладают слабой адгезией к некоторым металлам, если их поверхность специально не подготовлена. Из таких металлов можно готовить постоянные формы, используя их без нанесения разделительных слоев. Отсутствие сцепления связано с наличием на поверхности таких металлов оксидного слоя.

Хромистые и хромоникелевые стали самопроизвольно образуют оксидные пленки, и, следовательно, их можно применять в качестве материала для постоянных форм.

Для изготовления постоянных форм используют также рений, титан и цирконий, удобные тем, что разделительный слой на них образуется самопроизвольно под действием воздуха.

В последнее время введены научные методы изучения разделительного слоя и количественная оценка усилия отделения гальванопластических копий от форм, что позволяет устанавливать оптимальные условия проведения процесса для каждого конкретного изделия.

Предложен тензометрический метод определения прочности сцепления металлического покрытия, осажденного на поверхность металла по разделительному слою [17.1; 17.9].

Исследования разделительных слоев на формах из сплавов алюминия и титана [17.12; 17.7] позволили создать массовое производство мелких изделий с использованием сброса готовых изделий с форм.

17.6. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЛОЯ МЕТАЛЛА

Широкое применение гальванопластики в новой технике связано с получением заданных физико-механических свойств осажденных металлов, в том числе для работы в условиях высоких и низких температур. С этой целью разработаны новые электролиты и режимы для осаждения традиционных в гальванопластике металлов (меди, никеля, кобальта, железа, золота и серебра), сплавов кобальта и никеля, жаростойких металлов и их сплавов. Кроме того, созданы способы получения композиционных материалов путем осаждения металлов с порошками и нитями тугоплавких соединений, а также электролиты и режимы для осаждения алюминия, цинка, олова и тугоплавких металлов, ранее не применявшихся в гальванопластике.

При выборе электролита в гальванопластике учитывают требования к физико-механическим свойствам металлов — рассеивающей способности, скорости осаждения, стабильности электролита и его стоимости.

17.6.1. ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ

Применяются следующие электролиты:

Сульфатный электролит

Состав, г/л:	
меди сульфат	225—275
кислота серная	50—75
Режим осаждения:	
температура, °С	27—28
плотность тока, А/дм ²	3—30
перемешивание	Воздухом

Фторборатный электролит

Состав, г/л:	
меди фторборат	350—450
кислота борфтористоводородная	25—30
кислота борная (свободная)	45
pH	0,2—0,8
Режим осаждения:	
температура, °С	27—55
плотность тока, А/дм ²	25—35
перемешивание	Воздухом

Кремнефторидный электролит

Состав, г/л:	
меди кремнефторид	250—300
кислота кремнефтористоводородная	10—15
Режим осаждения:	
температура, °С	20—25
плотность тока, А/дм ²	8—10
перемешивание	Вращение катода *

Аммиачный электролит

Состав, г/л:	
меди сульфат	90
аммония сульфат	80

* 170—200 об/мин

аммиак	180
pH	9—10
Плотность тока, А/дм ²	1,5—2,5
Пирофосфатный электролит	
Состав, г/л:	
меди пирофосфат	90—100
калия пирофосфат	335—400
аммиак концентрированный, мл/л	2,5—3,0
кислота лимонная	8,0—8,8
pH	8,1—8,6
Режим осаждения:	
температура, °С	54—60
плотность тока, А/дм ²	1,6—4,9
перемешивание	Воздухом
Цианидный электролит	
Состав, г/л:	
меди цианид	75—112
калия цианид	7,5—15
кали едкое	7,5—15
натрия селенид	0,05—0,2
антипиттинговая добавка, мг/л	0,01—0,05
Режим осаждения:	
температура, °С	85
плотность тока, А/дм ²	10—85
перемешивание	Вращение катода *
Тартратный электролит	
Состав, г/л:	
меди цианид	30
натрия цианид	36
натрия цианид свободный	5,1—7,3
калий-натрий тартрат	50
натрия карбонат	38
pH	12,2—12,3
Режим осаждения:	
температура, °С	50—70
плотность тока, А/дм ²	20—60

* 200—600 об/мин, подача струи и электролита 100—500 л/мин

Физико-механические характеристики полученных осадков приведены в табл. 17.4.

ТАБЛИЦА 17.4
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСАЖДЕННОЙ МЕДИ

Электролит	Внутреннее напряжение, МПа	Твердость, ГПа	Временное сопротивление, МПа	Относительное удлинение, %
Сульфатный	0—6	0,4—1,8	84—441	2—34
Сульфатный с органическими добавками	40—105	0,42—3,5	8—630	1—48
Фторборатный	6—11	0,4—0,9	120—263	3,2—14,5
Цианидный	28—103	0,89—3,4	301—455	0,47—50
Пирофосфатный	70	1,5—2,5	420—539	10

Для гальванопластического получения пластичных мелко-структурных сеток на оксидно-индиевых формах рекомендуется электролит состава:

Меди сульфат, г	200—250
Кислота серная, г	45—55
Моноэтаноламин, мл	50—100
Диспергатор НФ, мл	0,5—5,0
Вода	До 1 л

Рекомендуется гальванопластическое изготовление электронного оборудования в псевдооживленном слое. В электролит, содержащий 250 г/л сульфата меди и 100 г/л серной кислоты, вводят стеклянные шарики или песок с диаметром частиц 0,5 мм при минимальной скорости протока 0,1 см/с. Предельная плотность тока возрастает от 16 А/дм² в неподвижном электролите до 80 А/дм² в псевдооживленном слое.

Струйное электроосаждение меди использовано для получения гелиотехнических поверхностей [17.12]. В кремнефторидном электролите, содержащем 126 г/л меди и 15—90 г/л кремнефтористоводородной кислоты, применение реверсно-импульсного режима позволило осаждать слои меди толщиной до нескольких миллиметров с мелкокристаллической структурой и максимальной высотой неровностей 2 мкм.

17.6.2. ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ

Применяются следующие электролиты:

Сульфатный электролит

Состав, г/л:

никеля сульфат	330
никеля хлорид	45
кислота борная	38
pH	1,5—4,8

Режим осаждения:

температура, °С	46—60
плотность тока, А/дм ²	2,7—10,8

Для осаждения твердого никеля

Состав, г/л:

никеля сульфат	225
аммония хлорид	25
кислота борная	30
pH	5,4—5,8

Режим осаждения:

температура, °С	49—60
плотность тока, А/дм ²	2,0—11,0

Хлоридный электролит

Состав, г/л:

никеля хлорид	300
кислота борная	30
pH	3,4—5,8

Режим осаждения:

температура, °С	40—70
плотность тока, А/дм ²	2,7—11,0

Фторборатный электролит

Состав, г/л:

никеля фторборат	300
кислота борфтористоводородная	3,7—37,5
кислота борная	30
pH	2,0—3,5

Режим осаждения:

температура, °C	40—80
плотность тока, A/дм ²	4,3—10,0

Сульфаматный электролит

Состав, г/л:

никеля сульфат	300—600
никеля хлорид	3,5—15
кислота борная	30
натрия лаурилсульфат	0,1—1,0
pH	3,5—4,2

Режим осаждения:

температура, °C	50—60
плотность тока, A/дм ²	До 80

Цитратно-аммиачный электролит

Состав, г/л:

никеля сульфат	160—170
никеля хлорид	20—25
натрия цитрат	210—220
аммония сульфат	18—22
бензолсульфамид	0,1—0,8
pH	7,0—8,0

Режим осаждения:

температура, °C	50—55
плотность тока, A/дм ²	До 2

Физико-механические свойства осадков приведены в табл. 17.5. Наибольшее применение в гальванопластике нашли сульфаматные электролиты, дающие осадки с минимальными внутренними на-

ТАБЛИЦА 17.5

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОСАЖДЕННОГО НИКЕЛЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Электролит	Внутреннее напряжение, МПа	Твердость, ГПа	Временное сопротивление, МПа			Относительное удлинение, %		
			при температуре, °C					
			комнатной	-200	+870	комнатной	-200	+870
Сульфатный	126	1,4—1,6	357	595	48	30	48	8
Для осаждения твердого никеля	308	3,5—5,0	1064	—	—	5—8	22	7
Хлоридный	280—350	2,3—2,6	692	1078	46	21	—	—
Фторборатный	112—182	1,85	521	—	—	—	—	—
Сульфаматный	105—70	1,4—1,9	756	1024	35	15—20	19	2

пряжениями. Высокая (до 900 г/л) растворимость сульфата никеля позволяет работать с очень значительной (до 108 А/дм²) плотностью тока. При прокачке раствора через ванну со скоростью 5,4 м/с удалось повысить D_n до 140 А/дм² [17.13].

Увеличение скорости осаждения никеля до 50 мкм/мин достигается также с помощью непрерывного механического «активирования» поверхности динамически твердыми частицами.

Наилучшей рассеивающей способностью обладает следующий электролит:

Состав, г/л:	
никеля сульфат	435
никеля хлорид	3,5
кислота борная	35
лаурилсульфат натрия	0,8
сахарин	0,15
pH	4
Режим осаждения:	
температура, °C	55
катодная плотность тока, А/дм ²	1—3

Этот электролит наиболее пригоден для электроформования изделий сложной конфигурации [17.3].

Внутренние напряжения никеля растут с увеличением плотности тока и концентрации никеля и уменьшаются с увеличением температуры и толщины осадков.

Следует иметь в виду, что при наращивании никеля на формы из пластмасс, лаков, смол, восков и т. п. материалов электролит загрязняется органическими примесями, способными увеличить внутренние напряжения и хрупкость осадков. В этих случаях необходима тщательная непрерывная очистка.

Электролит для осаждения никеля можно очистить от примесей цинка, меди и железа путем связывания их в нерастворимые соли. В качестве связующих используют алкилтиурамсульфиды, например диэтилдитиокарбамат натрия.

При осаждении никеля применяют как растворимые, так и нерастворимые аноды, например платинированный титан.

Использование бромиды никеля в сульфатном электролите вместо хлорида позволяет улучшить работу анодов без ухудшения свойств осадков никеля.

Пластичность никеля, осажденного из сульфатного электролита, значительно снижается выше 400 °C, что объясняется включением серы в осадок. Введение в электролит 1—5 г/л сульфата марганца способствует сохранению пластичности никелевых осадков при высоких температурах.

Цитратноаммиачный электролит характеризуется очень хорошей рассеивающей способностью и осаждением мягких эластичных осадков никеля, которые могут быть использованы для осаждения первичных слоев. Электролит применяют для осаждения никеля на формы, стойкие только в нейтральных и щелочных средах.

Изделия особо сложной конфигурации при необходимости получения равной толщины стенок готовят путем химического восстановления никеля.

17.6.3. ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Применяются следующие электролиты:

Сульфатный электролит

Состав, г/л:	
железо-аммония сульфат	300
железа сульфат	200
аммония сульфат	100
pH	3,2—5,0
Режим осаждения:	
температура, °C	32—43
плотность тока, А/дм ²	2,2—4,3

Хлоридный электролит

Состав, г/л:	
железа хлорид	450
кальция хлорид	150
pH	0,15—1,5
Режим осаждения:	
температура, °C	90—93
плотность тока, А/дм ²	2,2—22,0

Фторборатный электролит

Состав, г/л:	
железа фторборат	226
натрия хлорид	10
pH	2,7—3,0
Режим осаждения:	
температура, °C	57—63
плотность тока, А/дм ²	2,2—10,8

Сульфаматный электролит

Состав, г/л:	
железа сульфамат *	95
аммония фторид кислый	10
сахарин	0,2—0,3
pH	3,0
Режим осаждения:	
температура, °C	60—70
плотность тока, А/дм ²	5—10

Щелочной электролит

Состав, г/л:	
железо трехвалентное	20
натр едкий	100
триэтаноламия	154
трилон Б	132
pH	11,0
Режим осаждения:	
температура, °C	82
плотность тока, А/дм ²	0,3—32,0

* В пересчете на металл.

Смешанный электролит

Состав, г/л:

железа сульфат	180
железа би карбонат	0,8—12
натрия би карбонат	До pH=5,5

Режим осаждения:

температура, °C	25
плотность тока, А/дм ²	0,5

Физико-механические свойства осажденного железа приведены в табл. 17.6.

ТАБЛИЦА 17.6
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСАЖЕННОГО ЖЕЛЕЗА

Электролит	Внутреннее напряжение, МПа	Временное сопротивление, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость, ГПа
Хлоридный	105—280	105—350	40	2,15—2,7
Смешанный	80—420	348	10	1,9

Осаждение железа позволяет значительно снизить стоимость изделий, получаемых методом гальванопластики. Наибольшее применение оно нашло в полиграфии для изготовления печатных форм, обладающих высокой износостойкостью.

Преимуществом железа является возможность последующего упрочнения поверхности путем цементации, азотирования и других диффузионных процессов. При этом твердость осадка может быть повышена до 8,5 ГПа.

Общим недостатком железных электролитов является окисление ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} , что приводит к образованию хрупких, шероховатых осадков, поэтому недопустимо перемешивание электролитов для осаждения железа воздухом.

Для уменьшения испарения электролитов, работающих при высоких температурах, а также уменьшения окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} рекомендуется защищать зеркало электролита поплавками из полиэтилена.

Щелочной электролит используют для наращивания железа на формах, не стойких в кислой среде. Смешанный электролит используют в случае форм, не стойких при повышенных температурах.

17.6.4. ОСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА

Применяются следующие электролиты:

Хлоридный электролит

Состав, г/л:

кобальта хлорид	125
pH	3,0

Режим осаждения:

температура, °C	75
плотность тока, А/дм ²	2

Сульфатный электролит

Состав, г/л:	
кобальта сульфат	565
калия хлорид	25
кислота борная	30
pH	3,0—5,7
Режим осаждения:	
температура, °C	20
плотность тока, А/дм ²	9—36

Фторборатный электролит

Состав, г/л:	
кобальта фторборат	111
кислота борная	8
нафтол	0,4
pH	3,6
Режим осаждения:	
температура, °C	25
плотность тока, А/дм ²	4,3

Сульфаматный электролит

Состав, г/л:	
кобальта сульфамат	450
кобальта формат, мл/л	30
натрия лаурилсульфат	0,37
pH	2,5—6,5
Режим осаждения:	
температура, °C	40
плотность тока, А/дм ²	3,24

Сульфаматный электролит

Состав, г/л:	
кобальта сульфамат	430
кобальта бромид	14
кислота борная	30
натрия лаурилсульфат	0,37

Сульфаматный электролит

Состав, г/л:	
кобальта сульфамат	1—3
глицерин	10
pH	3,5—4
Режим осаждения:	
температура, °C	65
плотность тока, А/дм ²	До 10

Кобальт обычно применяют при изготовлении деталей, которые должны обладать высокой прочностью при повышенных температурах, коррозионной стойкостью в атмосфере газов, содержащих серу, определенными магнитными свойствами.

Сульфаматные электролиты отличаются высоким поверхностным натяжением, поэтому для предотвращения питтинга в них необходимо вводить поверхностно-активные вещества (обычно натрий лаурилсульфат или натрий додецилсульфат), снижающие поверхностное натяжение до 28—30 мДж/м². Хлористые соли вводить необязательно, так как кобальтовые аноды практически не пассивируются.

Стоимость кобальта значительно выше, чем никеля.

Физико-механические свойства осадков кобальта приведены в табл. 17.7.

ТАБЛИЦА 17.7

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСАЖЕННОГО КОБАЛЬТА

Электролит	Внутреннее напряжение, МПа	Временное сопротивление, МПа	Твердость, ГПа	Относительное удлинение, %
Хлоридный	182	550	3,6—4,3	—
Сульфатный	—	280—560	3,6—4,3	—
Фторборатный	126—374	—	—	—
Сульфаматный	154	600—900	2,7—5,5	2

17.6.5. ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

Наибольшее применение в гальванопластике нашли сплавы никель—кобальт, никель—марганец и кобальт—вольфрам.

Из сплавов никель—кобальт готовят формообразующие детали (вставки) пресс-форм, так как благодаря высокой твердости осадков не требуется проводить термическую обработку. Сплавы никель—кобальт обладают также высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью и являются магнитотвердыми.

Электролит для осаждения сплава

Ni с 30—40 % Co

Состав, г/л:

никеля сульфат	200
кобальта сульфат	20—40
кислота борная	30
натрия хлорид	15
pH	5,6

Режим осаждения:

температура, °C	20—21
плотность тока, A/дм ²	1—2

Электролит для осаждения сплава Ni с 40—60 % Co

Состав, г/л:

никеля сульфат	425
кобальта сульфамат	43
натрия фторид	4
кислота борная	40
pH	5,3

Режим осаждения:

температура, °C	40
плотность тока, A/дм ²	1—18

Электролит для осаждения сплава Ni

с 80 % Co

Состав, г/л:

никеля сульфамат	225
кобальта сульфамат	225
кислота борная	30
магния хлорид	15

натрия лаурилсульфат	0,4
pH	3,0
Режим осаждения:	
температура, °C	25
плотность, А/дм²	2—4

Физико-механические свойства сплавов никель—кобальт приведены в табл. 17.8.

С увеличением содержания кобальта в электролите содержание его в осадке растет быстрее, чем никеля, что свидетельствует о предпочтительном осаждении кобальта перед никелем.

Рационально вести процесс с отдельными анодами из никеля и кобальта, имеющими раздельное электропитание.

При протекании электролита со скоростью 5,4 м/с можно осаждают сплав никель — кобальт при плотности тока до 120 А/дм².

Для осаждения сплавов никель—марганец используют электролиты:

Сульфатный электролит (95 % Ni, 5 % Mn)

Состав, г/л:	
никеля сульфат	165
марганца сульфат	125
аммония сульфат	75
pH	6
Режим осаждения:	
температура, °C	18—25
плотность тока, А/дм²	2,5

Сульфаматный электролит (99,2 % Ni, 0,8 % Mn)

Состав, г/л:	
никеля сульфамат*	75—90
марганца сульфамат**	15—37
кислота борная	30
натрия лаурилсульфат	0,37
pH	2—5
Режим осаждения:	
температура, °C	50—70
плотность тока, А/дм²	2,0—7,5

* В пересчете на никель. ** В пересчете на марганец

Электролиты для осаждения сплавов кобальт—вольфрам:

Сульфатный электролит:

Состав, г/л:	
кобальта сульфат	86—115
натрия вольфрамат	40—45
калий-натрий тартрат	350—380

аммония хлорид	50—60
натрия лаурилсульфат	0,1—1,0
pH	8,5—9,0
Режим осаждения:	
температура, °C	71—80
плотность тока, A/дм ²	2—8

Хлоридный электролит

Состав, г/л:	
кобальта хлорид	28
натрия вольфрамат	70
калий-натрий тартрат	100
аммония хлорид	50
pH	8—9
Режим осаждения:	
температура, °C	90
плотность тока, A/дм ²	1—3

Сульфаматный электролит

Состав, г/л:	
кобальта сульфамат	52—58
натрия вольфрамат	33—39
аммония сульфат	250—300
натр едкий	10—11
аммиак (25 % -ный)	До pH=
	=9,0÷
	+9,5
Режим осаждения:	
температура, °C	58—60
плотность тока	3—3,5

Сплавы кобальт—вольфрам применяются для изготовления жаропрочных деталей, они отличаются высокими твердостью (4,7—5,3 ГПа) и износостойкостью, особенно при высоких температурах. Получены осадки толщиной до 3 мм. Временное сопротивление осадков сплавов с 65 % Со и 35 % W составляет 820—1250 МПа. Осадки хрупки, поэтому изделия после отделения от формы отжигают в атмосфере аргона при 1350 °C с последующим старением в атмосфере инертного газа при 850 °C, 16 ч.

В качестве анодов используют кобальт и сплав кобальт—вольфрам. Отношение анодной поверхности к катодной 2 : 1.

Физико-механические свойства сплава никель—марганец:

Временное сопротивление при комнатной температуре, МПа	1870
То же, при 398 °C, МПа	620
Относительное удлинение при комнатной температуре, %	5
То же, при 398 °C, %	33
Твердость, ГПа	3,90

Осадки стабильны до 450 °C.

Сплавы никель—марганец разработаны с целью получения для гальванопластики материала, близкого по свойствам к коррозионно-стойкой стали. Лучшими физико-механическими свойствами обладает сплав, состоящий из 99,2 % Ni и 0,8 % Mn.

17.6.6. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционными называют материалы, получаемые соосаждением металлов с частицами веществ, обладающих высоким сопротивлением коррозии, эрозии, трению, износу и т. д., например с оксидами металлов, карбидами, силицидами, нитридами, боридами и др.

Гальванопластически, в частности, получают абразивный инструмент на основе никеля (кобальта и др.) с включением частиц алмаза, эльбора, карборунда и др.

Осаждение алмазоносного слоя на никелевой связке проводят в следующем электролите:

Состав, г/л:	
никеля сульфат	250—300
никеля хлорид	40—50
кислота борная	20
диоксид кремния	50—60
алмазный порошок	100—300
pH	4—5
Режим осаждения:	
температура, °C	50—55
катодная плотность тока, А/дм ²	0,8—2,4

Для стабилизации суспензии абразивного порошка осаждение ведут в геле, образованном коллоидными частицами SiO_2 , TiO_2 и т. д.

Устойчивость суспензий достигается и другим способом — введением в электролит серицита-гидросиликата алюминия.

Описан способ изготовления изделий из никеля, содержащего порошок вольфрама. Способ отличается тем, что для повышения жаропрочности изделия подвергают термической обработке при температуре на 200—300 °C ниже температуры плавления никеля в вакууме.

Кроме соосаждения металлов с частицами порошков, исследован также способ упрочнения гальванопластических изделий путем соосаждения металлов с волокнами из вольфрама, бора, карбида кремния и т. д.

В табл. 17.9 и 17.10 приведены механические свойства осадков металлов, упрочненных порошками и нитями.

Прочные, легкие, устойчивые к высоким температурам структуры получают путем осаждения заданного металла на вращающуюся в электролите форму — катод, на которую в процессе осаждения навиваются нити из вольфрама, бора и т. д., причем эти нити полностью зарастаются осаждаемым металлом. У таких материалов временное сопротивление и модуль эластичности выше, чем у основного металла. Способ обеспечивает равномерное распределение напряжений.

Отношение объема нитей к объему матрицы должно быть максимально большим. Получены осадки толщиной свыше 3 мм.

ТАБЛИЦА 17.9

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, УПРОЧНЕННЫХ ПОРОШКАМИ

Частицы	Массо- вая доля частиц в осад- ке, %	Времен- ное со- противле- ние, МПа	Модуль нор- мальной упру- гости, ГПа	Частицы	Массо- вая доля частиц в осад- ке, %	Времен- ное со- противле- ние, МПа	Модуль нор- мальной упру- гости, ГПа
Оксид алюмин- ия	1,0	770	—	Карбид кремния	3,2	1740	—
	1,7	450	—		3,6	2020— 2290	21,5
	5,0	680	—	Диоксид титана	5,6	850	21,5
	6,0	750	22		5,0	810	—

ТАБЛИЦА 17.10

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСАДКОВ, УПРОЧНЕННЫХ НИТЯМИ

Толщина нитей, мм	Объемная доля нитей в осад- ке, %	Времен- ное со- противле- ние, МПа	Модуль нор- мальной упру- гости, ГПа	Толщина нитей, мм	Объем- ная доля нитей в осад- ке, %	Времен- ное со- противле- ние, МПа	Модуль нор- мальной упру- гости, ГПа
<i>Никель/—*</i>				<i>Никель/карбид кремния</i>			
—	—	630—840	16—18	0,10	30	700	21
				0,10	34	1060	—
				0,10	40	1050	28
				0,10	50	1300	21,5
<i>Никель/вольфрам</i>				<i>Медь/вольфрам</i>			
0,05—0,10	16	1050	19	—	—	70—560	9,1—
0,05—0,10	20	1200	17				11,9
0,05—0,10	25	280	—	0,10	40	1350	—
0,05—0,10	30	1160	21				
0,025	35	1480	—	<i>Алюминий</i>			
0,05—0,10	50	1540	84	—	—	180	5
0,025	43	1400	—				
<i>Никель/бор</i>				<i>Алюминий/бор</i>			
—	15	810	19,5	0,05	12	280	10
0,10	23	870	23	0,05	15	210	12
0,10	34	1320	22	0,05	20	280	12
0,10	42	1320	23	0,05	25	430	15
0,10	51	1320	23,6				
0,10	56	1080	27,6				

* В числителе — материал основы, в знаменателе — материал нитей.

17.6.7. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Осаждение алюминия — процесс дорогой и сложный, поэтому его применяют только там, где требуются особые свойства алюминия — малая плотность, немагнитность, а также его термические и оптические свойства. Гальванопластические изделия из алюминия используют в ядерной, электронной и космической технике (концентраторы солнечной энергии, футеровка топливных элементов, немагнитные волноводы, ускорители, цилиндрические зеркала и т. д.).

Для осаждения алюминия применяют неводные эфирные электролиты. Состав электролита и условия осаждения: алюминия хлорид 2—3 моль/л диэтилового эфира, лития гидрид 0,5—1 моль/л диэтилового эфира; температура 18—20 °С, катодная плотность тока 1—2 А/дм².

Эфирные электролиты отличаются хорошей электрической проводимостью, что обеспечивает равномерное распределение осадка на поверхности формы.

Электролиз с использованием неводных электролитов ведут на специальных установках.

17.6.8. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД

В связи с трудностью обработки жаростойких материалов гальванопластический метод изготовления из них изделий имеет большие перспективы [18.1]. Таким образом можно изготавливать сложные изделия, спирали тиглей, сопла из ниобия, тантала, вольфрама, молибдена, ванадия, титана и бериллия.

Электролиз ведут из расплавленной смеси фторидных или хлоридных солей осаждаемого и щелочного металлов в инертной атмосфере на формы из меди, никеля или стали. При изготовлении форм необходимо учитывать коэффициенты расширения металла формы и осаждаемого металла.

Вольфрам осаждают из следующего расплава:

Состав, массовая доля (%):	
натрия хлорид	60
натрия фторид	15
вольфрамовый ангидрид	25
Анод	W
Режим осаждения:	
катодная плотность тока, А/дм ²	1—10
температура расплава, °С	880—920

Твердость осажденного вольфрама 3,50—3,80 ГПа.

Для осаждения молибдена рекомендуется расплав, содержащий эквимолекулярную смесь хлоридов калия и натрия и гексамолибдат калия. Анод — молибден. Катодная плотность тока 3—10 А/дм²; температура расплава 750—800 °С. Твердость осажденного молибдена 1,70—2,30 ГПа.

Ниобий осаждают из следующего раствора:

Состав, массовая доля (%):	
ниобия фторид	15
натрия фторид	85
Режим осаждения:	
температура, °С	750
катодная плотность тока, А/дм ²	2,5
скорость осаждения, мкм/ч	25

Осаждение ведут в инертной атмосфере. Анодный и катодный выход по току 100 %. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью. Осадки толщиной до 6 мм имеют высокую (0,85—4,40 ГПа) твердость. Медные формы по окончании осаждения растворяют в азотной кислоте.

Для осаждения тантала применяли расплав KCl—NaCl (1 : 1), к которому добавляли K₂TaF₇ (массовая доля в пересчете на металл 10 %). Катодная плотность тока 1—10 А/дм², температура расплава 700—750 °С. Анод — листовой тантал. Получены осадки тантала толщиной до 1,5 мм при твердости 0,95—2,8 ГПа.

Для осаждения ванадия использовали расплав эвтектической смеси LiCl—KCl, к которой добавляли дихлорид ванадия (массовая доля 3—5 %). Катодная плотность тока 1—2 А/дм², температура расплава 400—450 °С. Получены сплошные осадки ванадия толщиной до 5 мм при твердости 0,6—0,9 ГПа.

Сплошные осадки титана толщиной до нескольких миллиметров были получены электролизом хлоридных, хлоридно-фторидных, фторидных и бромидных электролитов. Ванной для расплава служили тигли из кварца или графита. Электролиз проводили в герметичных электролизерах в атмосфере очищенного аргона.

В бромидном электролите, состоящем из эвтектической смеси бромидов бария, магния и натрия, к которым добавляли 0,3—2 % (массовая доля) дибромид титана при катодной плотности тока 8—10 А/дм², получены осадки титана толщиной до 5 мм при твердости 200—450 ГПа.

Изделия из бериллия получают из расплава следующего состава (массовая доля, %):

Бериллия хлорид . . .	57
Натрия хлорид . . .	43
Натрия фторид . . .	1,5
Никеля хлорид . . .	5

Осаждение ведут на металлических формах, предварительно нагретых до температуры расплава (1000—1500 °С) при катодной плотности тока 20 А/дм², напряжении 3 В и наложении переменного тока на постоянный. Высокие прочность и температура плавления (1280 °С), стойкость к окислению позволяют использовать бериллий как один из лучших замедлителей и отражателей в высокотемпературных ядерных реакторах.

17.7. ОБРАБОТКА ТЫЛЬНОЙ СТОРОНЫ НАРАЩЕННОГО МЕТАЛЛА

В наиболее простых случаях обработка тыльной стороны наращенных изделий сводится к чисто механическим операциям проточки или шлифовки, как, например, в производстве матриц для прессования грампластинок. Однако гораздо чаще задачей такой обработки является упрочнение полученного изделия или инструмента. Так, тыльную сторону гальваностереотипов после предварительного лужения для улучшения сцепления заливают специальным типографским сплавом «гарт», содержащим 95 % Pb, 3 % Sb, 2 % Sn (массовая доля). Для заливки тыловой стороны вставок пресс-форм для прессования изделий из пластмасс рекомендуется сплав, состоящий из 75 % Pb, 15 % Sb и 10 % Sn (массовая доля). Температура плавления 270 °C.

По другому способу на тыльную сторону вставок пресс-форм дугowym газопламенным или плазменным способом наносят слой металла (меди, алюминия, сплава AlSi, алюминиевой бронзы и т. д.) толщиной около 30 мкм. Металлизация тыловой стороны распылением позволила расширить конструкторско-технологические возможности гальванопластики, так как позволила наносить слой металла не на всю тыловую сторону изделия, а на заданный участок.

Для упрочнения тыловой стороны рефлекторов предложен способ электроосаждения на тыловую сторону пористого губчатого слоя металла, обладающего достаточной жесткостью при очень малой массе.

В последние годы наибольшее распространение получил эффективный способ, названный «комбинированные гальванопластические процессы». При этом способе гальванопластически наращивают относительно тонкий слой металла (что позволяет значительно интенсифицировать процесс), после чего поверхность опрессовывают или обволакивают пластмассой.

Комбинированные гальванопластические процессы [17.3; 17.11; 17.12] позволяют изготавливать конструкции из разнообразных сочетаний металлов и пластмасс. Целенаправленный выбор вида и толщины слоев металла и пластмасс дает возможность уменьшить массу конструкций. Кроме того, возрастает возможность варьировать их свойства в широких пределах. Так, можно менять плотность конструкций в пределах от 0,035 до 9,0, твердость — от 45 до 800 МПа, прочность — почти в 250 раз. Можно также придавать различные свойства отдельным частям конструкций, например часть конструкции может обладать диэлектрическими свойствами, а часть — электрической проводимостью и т. д. [17.12].

При изготовлении двухслойных конструкций из металла и пластмассы особое значение имеет обеспечение прочного сцепления между слоями, которое не должно нарушаться в экстремальных

условиях транспортировки и эксплуатации изделий (например, при резких перепадах температур, вибрации, тряске, длительном нагреве и т. д.).

Увеличение прочности сцепления металл — пластмасса достигается следующими способами: 1) увеличением шероховатости поверхности гальванопластического слоя металла путем электрохимического выращивания крупнодисперсных частиц твердого диэлектрика; 2) химическим или электрохимическим формированием промежуточных конверсионных слоев на поверхности металла; 3) нанесением клеевых прослоек; 4) созданием регулируемой шероховатости на наращенной поверхности с помощью металлизации распылением.

При изготовлении двухслойных (или многослойных) конструкций очень важна также стабильность геометрической формы изделий, которая определяется главным образом их размерами, соотношением толщин слоев металла и пластмассы, температуры обработки последней и ее плотностью.

Искусственное старение опрессованных изделий содействует сохранению их размеров во времени. При опрессовке или обволакивании изделий пластмассой можно вводить вспомогательную арматуру. Введение арматуры уменьшают и стабилизируют температурную деформируемость конструкции.

17.8. ОТДЕЛЕНИЕ ГОТОВОГО ИЗДЕЛИЯ ОТ ФОРМЫ

По окончании процесса наращивания перед отделением металлической копии форму тщательно промывают, чтобы электролит не затек в пространство между поверхностью формы и наращенным металлом. Этот процесс производят по возможности быстро, так как электролит, проникая в капиллярные неплотности, может растравить внутреннюю поверхность наращенного изделия.

Готовые изделия отделяют от форм, используя механическое усилие, гидравлическое давление, нагрев, охлаждение, вакуум или напуск воздуха. Пластмассовые формы растворяют в органических растворителях, в парах перхлорэтилена или выжигают. Известен способ отделения плоских изделий путем сгибания при пропускании через вальцы.

Для отделения крупных тонкостенных изделий применяют охлаждение форм жидким азотом. Можно отделять изделия, сообщая форме ультразвуковые колебания с резонансной частотой.

Разработан способ сброса мелких плоских изделий с постоянных форм из алюминия. Разрушаемые алюминиевые формы растворяют в кислотах или щелочах.

Формы из пенопласта извлекают из готового сосуда путем испарения при нагреве в вакуумной печи.

17.9. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ [17.1; 17.3]

Конструктивное многообразие изделий, получаемых гальванопластическим путем, не позволяет выработать общую оснастку, пригодную для изделий любой формы и размеров.

Ванны для гальванопластики в связи с необходимостью наращивания толстых слоев металла оборудуют приспособлениями для интенсификации процесса и получения равномерных по толщине осадков. Для этого ванны снабжают барботерами, через которые в прикатодное пространство подается сжатый воздух, и змеевиками для подогрева (или охлаждения) электролита. Используют движение или вращение катода в горизонтальном, вертикальном или наклонном положении, непрерывную фильтрацию и циркуляцию электролита, подачу струи электролита на катод или в межэлектродное пространство, прокачку электролита через ванну.

Особенно сложными являются установки для осаждения металла из неводных электролитов и расплавленных сред, так как они должны быть герметичными, давать возможность вести процесс в атмосфере инертных газов и при весьма высоких температурах.

Нанесение проводящего слоя на формы из непроводников также требует специального оборудования. Так, химическое серебрение осуществляют аэрозольным методом из двухсплошных пистолетов, используя сжатый воздух. Для нанесения проводящего слоя напылением в вакууме применяют вакуумные установки.

При разработке конструкции формы предусматривают способ ее крепления к катодной штанге, подвод тока ко всем участкам поверхности, изоляцию нерабочих поверхностей. Кроме того, выбирают способ удаления формы, предусматривают возможность быстрой сборки и разборки отдельных ее элементов, а также способ установки и закрепления формы в станке для механической обработки.

При осуществлении комбинированных процессов предусматривают способ фиксирования формы с наращенным слоем в контейнере, используемом для обволакивания (опрессовки) металлического слоя пластмассой. Следует учитывать, что формы из неметаллических материалов, плотность которых меньше плотности электролита, всплывают в ваннах. Во избежание этого к формам необходимо подвешивать груз из материалов, не взаимодействующих с электролитом.

Приспособления для завешивания форм должны позволять использовать экраны из проводящих и непроводящих материалов, а также дополнительные аноды, обеспечивающие равномерное осаждение металла на формы. Часто вместо катодов экранируют аноды, что дает возможность повысить напряжение и анодную плотность тока.

Лучшая равномерность осаждения достигается при использовании профилированных анодов, копирующих конфигурацию формы.

Оснастка для отделения наращенной детали от формы должна обеспечить съем готового изделия без его деформации или поломки, а также сохранение размеров и поверхности формы.

Технологическую оснастку почти всегда конструируют специально для данного изделия. Так, матрицы для прессования грамофонных пластинок изготавливают, используя ванны с вращающимся катодом, непрерывной фильтрацией и селективной очисткой электролита и подачей струи электролита на катод. Для шлифования и полирования тыльной стороны матриц применяют специальные станки с вакуумным присосом лицевой стороны матриц.

Фольгу методом гальванопластики получают в барабанах с покрытием, обладающим самопроизвольно образующимся разделительным слоем. Барабаны на две трети диаметра погружаются в электролит и вращаются в горизонтальном положении с такой скоростью, что необходимая толщина фольги наращивается за один оборот.

Для изготовления формообразующих деталей пресс-форм опытный завод ЦПК БМА (Рига) выпускает промышленные установки гальванопластики УГ-68. Установка состоит из четырех ванн емкостью по 40 л. Каждая ванна имеет автоматическую систему электропитания, позволяющую регулировать плотность тока для каждого анода.

В производстве гальваностереотипов применяют способ перемешивания прикатодного слоя путем принудительной подачи электролита в систему труб со множеством сопел со скоростью 1200 л/мин.

Для непрерывного изготовления труб используют аппарат, в котором трубы в процессе осаждения металла непрерывно стягивают с формы и извлекают из электролита со скоростью, обеспечивающей получение стенок заданной толщины.

Конструктивные и технологические особенности оснастки при производстве формообразующих деталей пресс-форм и волноводов приведены в работах [17.1; 17.3; 17.12; 17.14].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 17.1. Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Электролитическое формование. Л.: Машиностроение, 1979. 197 с.
- 17.2. Казначей Б. Я. Гальванопластика в промышленности. М.: Росгизмест-пром, 1955. 175 с.
- 17.3. Молчадский А. М. Инженерная гальванотехника в приборостроении. М.: Машиностроение, 1977. 344 с.
- 17.4. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1977. 169 с.
- 17.5. Попилов Л. Я. Гальванопластика. М.: Машгиз, 1961. 64 с.
- 17.6. Гинберг А. М. Изготовление точных полых деталей методом гальванопластики. Л.: Судпромгиз. 1958. 51 с.

- 17.7. Гoffман Я. А., Антонова Н. С. // Защита металлов. 1972. Т. 8, № 5. С. 599.
- 17.8. Одноралов Н. В. Гальванотехника в декоративном искусстве. М.: Искусство. 1974. 190 с.
- 17.9. Казначей Б. Я. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25, № 2. С. 192—202.
- 17.10. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 207 с.
- 17.11. Гальванопластика в промышленности. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского. 1981.
- 17.12. Гальванопластика в промышленности. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского. 1976. 148 с.
- 17.13. Садаков Г. А., Семенчук О. В., Филимонов Ю. А. Технология гальванопластики. М.: Машиностроение, 1979. 160 с.
- 17.14. Гальванопластические методы покрытий и их применение. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1967. 95 с.
- 17.15. Розовский Г. И., Вашкялис А. И. Химическое меднение. Вильнюс: Ин-т химии и химической технологии АН Лит ССР, 1966. 58 с.

18

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

В гальванотехнике для оптимизации сложных многофакторных процессов успешно применяют методы планирования эксперимента.

Результаты чаще всего выражаются математической моделью функции отклика, связывающей параметр оптимизации [18.1—18.3] с факторами, влияющими на процесс:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i),$$

где f — функция отклика; y — параметр оптимизации процесса; x_i — факторы, влияющие на параметр оптимизации.

Математическая модель проверяется на адекватность.

Адекватная модель — это такая модель, которая достаточно верно качественно и количественно описывает процесс. Адекватность модели проверяют физическими и математическими методами [18.4, 18.5].

Параметр оптимизации (y) — признак, по которому оптимизируется процесс.

Применительно к процессам гальванотехники параметрами оптимизации могут быть: выход по току, отражательная способность поверхности, внутренние напряжения, микротвердость, наводороживание осадков прочности, сцепления их с основой и другие показатели.

Фактор — измеряемая переменная величина, принимающая заданные значения. Факторы делятся на количественные и качественные. Качественные — это электролиты, методы подготовки подложки к покрытию, различные формы тока и др. Количественные факторы — температура, плотность тока, время и др. Они имеют область определения, интервал изменения.

Метод планирования эксперимента в гальванотехнике впервые применен в 1964 г. для оптимизации процессов электроосаждения металлов [18.7]. В последующем в зависимости от задач исследования, свойств объекта, математических предпосылок и других показателей использовался тот или иной метод планирования: Бокса — Уильсона, планирования 2-го порядка, отсеивающий эксперимент и др. Наибольшее распространение получил метод Бокса — Уильсона, или метод «крутого восхождения». Этот метод широко используют для оптимизации многофакторных экстремальных задач. В методе выделяют два этапа: поиск оптимальной области — крутое восхождение (используются планы 1-го порядка) и описание «почти стационарной» области (планы 2-го порядка). Стратегия поиска оптимума заключается в последовательной постановке небольших серий опытов по матрице планирования. На первом этапе с помощью планов полного факторного эксперимента (ПФЭ) или дробного факторного эксперимента (ДФЭ), реализации опытов и обработки результатов рассчитывают уравнение регрессии

$$y = b_0 \pm b_1 x_1 \pm b_2 x_2 \pm \dots \pm b_i x_i,$$

где y — параметр оптимизации; x_i — факторы; b_i — коэффициенты уравнения регрессии.

Для построения матриц планирования используют факторный анализ, а для построения модели — регрессионный анализ.

После статистического анализа математической модели, интерпретации и проверки адекватности принимают решения по дальнейшему проведению работы. Принятие решений зависит от числа факторов, дробности плана, цели исследования, адекватности модели и др. Например, если линейная модель адекватная, а оптимум y не достигнут, то проводят движение по градиенту в оптимальную область. Движение осуществляют до тех пор, пока не улучшатся значения параметра оптимизации. Если в «крутом восхождении» не достигнуто оптимальное значение параметра оптимизации, то ставят новую серию опытов и т. д. Так продолжают до тех пор, пока не достигается «почти стационарная область», где линейное приближение оказывается неадекватным и необходимо реализовать эксперимент по плану 2-го порядка для получения уравнения 2-го порядка. Координаты опытов в крутом восхождении рассчитывают путем прибавления к основному уровню шага $b_i I_i$, где b_i — коэффициент регрессии уравнения; I_i — интервал изменения фактора x_i . Крутое восхождение считается эффективным, если хотя бы один из реализованных опытов даст лучший результат по сравнению с наилучшим результатом опыта в серии. После крутого восхождения принимают решение о дальнейшей оптимизации процесса. Теория метода Бокса — Уильсона, а также техника расчета подробно изложены в работах [18.1—18.6; 18.9]. Там же имеется описание других

методов планирования эксперимента и их практического использования для оптимизации процесса.

Максимальное количество работ по применению методов планирования в гальванотехнике выполнено по разделу: выбор оптимальных условий электрохимической обработки металлов.

Из методов планирования эксперимента применялись:

- 1) планы полного факторного эксперимента (ПРЭ);
- 2) планы дробного факторного эксперимента (ДФЭ);
- 3) планы Бокса — Бенкина;
- 4) центральное композиционное планирование 2-го порядка;
- 5) ортогональные планы 2-го порядка;
- 6) планы типа В;
- 7) план Хартли;
- 8) метод априорного ранжирования;
- 9) метод случайного баланса;
- 10) греко-латинский квадрат.

Методы планирования эксперимента целесообразны для:

1) улучшения рассеивающей способности в процессе электроосаждения, анодного растворения металлов. Неравномерное распределение тока на поверхности электрода отрицательно влияет на качество осадка на покрываемых деталях. Для получения равномерного распределения тока необходимо учитывать факторы геометрические, электрические, электрохимические и др. Последовательное использование метода случайного баланса для выявления наиболее значимых факторов и планов ПФЭ и ДФЭ позволит улучшить распределение тока и металла при нанесении гальванопокрытий;

2) электроосаждения блестящих защитно-декоративных покрытий с одновременным выравниванием покрываемой шероховатой поверхности. Сглаживание шероховатой поверхности уменьшает предварительную и последующую механическую обработку детали. Техничко-экономический эффект увеличивается. На сглаживание поверхности влияют следующие факторы: размер и характер шероховатости, состав электролита, условия электролиза, наличие посторонних примесей;

3) изучения влияния добавок на свойства покрытий (пористость, твердость и т. д.). Свойства гальванических покрытий зависят от специальных органических добавок. Сглаживание покрываемой поверхности в процессе электроосаждения достигается при добавлении в электролит поверхностно-активных веществ. Основными факторами являются состав электролита и различные добавки, вносимые в электролит;

4) электроосаждения металлов с использованием нестационарных электрических режимов (например, осаждение реверсивным током). Реверсивный ток применяют для улучшения свойств покрытий, для интенсификации процесса. Методы планирования эксперимента позволяют определять оптимальные условия электролиза с максимальным выходом по току;

б) электроосаждения в ультразвуковом поле. Ультразвуковое воздействие применяют для интенсификации процессов и улучшения физико-механических свойств осадка, антикоррозионных свойств. Повышается выход по току, увеличивается скорость процесса. Основным фактором является интенсивность ультразвукового поля;

б) совместного влияния на электроосаждение металлов реверсивного тока и ультразвукового поля. Совместное использование реверсивного тока и ультразвукового поля оказывает влияние на свойства покрытий. Главные факторы — плотность тока и температура при определенном электролите.

В табл. 18.1—18.8 (см. с. 598—612) приведены данные работ с применением методов планирования эксперимента [18.10—18.22]. Данные сгруппированы по разделам гальванотехники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 18.1. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 297 с.
- 18.2. Проблемы планирования эксперимента: Сб. М.: Наука, 1969. 395 с.
- 18.3. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 240 с.
- 18.4. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. М.: Металлургия, 1969. 128 с.
- 18.5. Новые идеи в планировании эксперимента: Сб. М.: Наука, 1969. 333 с.
- 18.6. Тихомиров В. Б. Планирование и анализ эксперимента. М.: Легкая индустрия, 1974. 260 с.
- 18.7. Гинберг А. М., Грановский Ю. В. // Защита металлов. 1965. Т.1, № 6. С. 716—718.
- 18.8. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике/Гинберг А. М., Грановский Ю. В., Федотова Н. А., Калмуцкий В. С. М.: Машиностроение, 1972. 127 с.
- 18.9. Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов. М.: Химия, 1972. 198 с.
- 18.10. Вознесенский В. А., Калмуцкий В. С. // Электронная обработка материалов. 1965. № 6. С. 151—153.
- 18.11. Повышение эксплуатационной надежности деталей машин износостойкими покрытиями: Сб. Кишинев: Штиинца. 1973. 107 с.
- 18.12. Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова Казань, 1965. Вып. 34. 123 с.
- 18.13. Петров Ю. Н., Гинберг А. М. // Электронная обработка материалов. 1968. № 3. С. 135—136.
- 18.14. Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью: Сб. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского. 1968. 208 с.
- 18.15. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
- 18.16. Гурьянов Г. В., Калмуцкий В. С. // Механизация и автоматизация инженерного и управленческого труда: Сб. Кишинев: АН Молдавской ССР. 1967. 287 с.
- 18.17. Калмуцкий В. С. Оптимизация технологии осаждения износостойких покрытий. Кишинев: Штиинца, 1973. 108 с.
- 18.18. Гинберг А. М. Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий. М.: Металлургия, 1984. 165 с.
- 18.19. Краченко Л. Л., Гинберг Т. А. // Применение ультразвука в металлургии. М.: Металлургия, 1977. С. 56—59. (МИСиС. Науч. тр. № 90).
- 18.20. Грачева М. П., Карманова Т. А. Гальваническая отделка металлов. М.: ВНИИТЭ, 1973. Вып. 2. 100 с.

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ЗАДААННЫМИ СВОЙСТВАМИ

№ пп.	Цель исследования, параметр оптимизации (y)	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
1	Осаждение хрома в ультразвуковом поле: y_1 — выход хрома по току, %; y_2 — внутреннее напряжение, МПа; y_3 — микротвердость электроосажденного хрома, МПа	x_1 — концентрация серной кислоты, г/л; x_2 — концентрация едкого натра, г/л; x_3 — катодная плотность тока, А/дм ² ; x_4 — концентрация хромового ангидрида для y_1	Получены адекватные уравнения для y_1, y_2, y_3 : $y_1 = 45,125 + 2,208x_1 - 6,208x_2 + 3,458x_3 - 0,625x_1x_2 - 1,625x_1x_3 - 2,875x_2x_3$ $y_2 = 26,458 + 4,208x_1 + 0,708x_2 + 2,875x_3 + 0,125x_1x_2 - 0,791x_1x_3 + 0,624x_2x_3$ $y_3 = 1030 + 21,66x_1 + 24,17x_2 + 79,99x_3 + 25,83x_1x_2 - 8,33x_1x_3 - 5,83x_2x_3$ Полученные математические модели дают возможность определять условия электроосаждения хрома с заданными свойствами	Метод Бокса — Уильсона; $N = 2^4$
2	y — внутреннее напряжение железных осадков в магнитном поле, МПа	x_1 — температура электролита, °С; x_2 — кислотность среды, pH; x_3 — плотность тока, А/дм ² ; x_4 — индукция магнитного поля, Тл	Найдена адекватная математическая модель: $y_1 = 21,659 + 3,246x_1 - 2,804x_2 - 3,292x_3 + 3,168x_4 - 2,176x_1x_2 + 2,447x_1x_3$ Минимальные внутренние напряжения $y = 11,49$ МПа при $x_1 = 45$ °С, $x_2 = 3,0$, $x_3 = 18$ А/дм ² , $x_4 = 1,32$ Тл	План В ₄
3	Выбор оптимального соотношения катодного и анодного периодов для получения мелкодисперсных напыленных осадков меди. y — внутреннее напряжение в осадке, МПа	x_1 — плотность тока, А/дм ² ; x_2 — время катодного периода, с; x_3 — время анодного периода, с	Получено адекватное уравнение регрессии $y = 86,3 + 45,5x_1 + 11,9x_2 + 16,8x_3$ Наибольшее влияние оказывает плотность тока	ПФЭ, $N = 2^3$
4	Исследование хрупкости и микротвердости электролитических осадков железа	x_1 — магнитная индукция, Тл; x_2 — температура электро-	Удалось оценить влияние магнитного поля с основными параметрами электролита	Грехо-латинский квадрат

в магнитном поле; на первом этапе: y — хрупкость железных покрытий;

на втором этапе:

y_1 — микротвердость, МПа;
 y_2 — хрупкость осадка

Оптимизация процесса хромирования для получения заданных свойств покрытий.
 y_1 — микротвердость покрытий, МПа;
 y_2 — предел выносливости

Оптимизация технологий электроосаждения хрома, легированного ванадием.
 y_1 — внутреннее напряжение, МПа;
 y_2 — твердость, МПа;
 y_3 — выход по току, %

лита, °C;
 x_2 — кислотность среды, pH;
 x_3 — плотность тока, А/дм²

Влияние четырех факторов:
 x_1 — температура электролита, °C;
 x_2 — кислотность электролита, pH;
 x_3 — плотность тока, А/дм²;
 x_4 — магнитная индукция, Тл

x_1 — концентрация хромового ангидрида, г/л;
 x_2 — катодная плотность тока, А/дм²;
 x_3 — температура, °C

x_1 — плотность тока, А/дм²;
 x_2 — концентрация ванадиевой кислоты, г/л;
 x_3 — концентрация электролита, г/л;
 x_4 — температура электролита, °C;
 x_5 — концентрация серной кислоты, г/л

Найдены уравнения:

$$\begin{aligned} y_1 &= 631,388 - 114,39x_1 + 75,44x_2 + \\ &+ 27,38x_3 - 31,47x_4 + 52,53x_5 - \\ &- 56,47x_1^2 - 6,97x_2^2 - 36,25x_3^2 + \\ &+ 33,50x_4x_1 - 17,62x_1x_4 + 18,62x_2x_4; \\ y_2 &= 3,644 - 0,268x_1 - 0,478x_2 + \\ &+ 0,20x_3 + 0,355x_4 + 0,705x_5 + \\ &+ 1,05x_1^2 + 0,806x_2x_3; \\ y_3 &= 6,8 \text{ при } x_1 = 57^\circ\text{C}, x_2 = 3,0, \\ &x_3 = 5 \text{ А/дм}^2; x_4 = 12 \text{ Тл} \end{aligned}$$

Определены уравнения регрессии:

$$\begin{aligned} y_1 &= 915 - 164x_1 + 54x_2 - 109x_3 - 49x_4; \\ y_2 &= 17,53 - 1,74x_2 - 0,52x_4 + 0,91x_5^2; \end{aligned}$$

Найдено:

$$\begin{aligned} y_1 &= 11,65 \text{ ГПа при } x_1 = 150 \text{ г/л,} \\ &x_2 = 6,0 \text{ А/дм}^2, x_3 = 50^\circ\text{C}; \\ y_2 &= \text{максимум при } x_1 = 250 \text{ г/л,} \\ &x_2 = 80 \text{ А/дм}^2, x_3 = 50^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Получено уравнение:

$$\begin{aligned} y_1 &= 103,7 + 23,3x_1 + 9,0x_2 - 34x_3 + \\ &+ 31,4x_4^2 + 27,0x_5 - 41,0x_1^2 + 15,5x_2^2 + \\ &+ 15x_4x_2 - 8,14x_1x_4 + 162x_1x_5 + 7x_2x_3 + \\ &+ 11,5x_4x_5 \end{aligned}$$

Аналогично получены уравнения для y_2 и y_3 .
Найдены оптимальные режимы по каждому параметру. Область оптимума: $y_1 = 60$ МПа; $y_2 = 800$ МПа; $y_3 = 22\%$

План В₄

План
Бокса—
Бенкина

План Х_а

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЗАДАННОГО СОСТАВА

№ п/п.	Цель исследования, параметр оптимизации (y)	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
1	Электроосаждение сплава (Fe, Ni) из сульфатного электролита с сахарином. y — внутреннее напряжение осадков, МПа Электроосаждение железоникелевого сплава. y — содержание Ni в осадках, %	x_1 — концентрация сахарина в растворе, г/л; x_2 — плотность тока, А/дм ² ; x_3 — температура раствора, °C x_1 — плотность тока, А/дм ² ; x_2 — кислотность электролита, pH; x_3 — концентрация сульфата железа в электролите, г/л; x_4 — концентрация сахарина, г/л	Получено адекватное уравнение регрессии: $y = 1,406 - 0,656x_1 - 0,968x_2 + 0,156x_3 - 0,281x_1x_2 + 0,31x_2x_3$; $y = 0$ при $x_1 = 1,03$ г/л; $x_2 = 80$ А/дм ² , $x_3 = 50$ °C Получена адекватная математическая модель: $y = 77,4 + 6,6x_1 + 0,4x_2 - 6,8x_3 + 0,9x_4 + 1,9x_1x_2 + 0,7x_2x_4 + 0,4x_2x_4$	ПФЭ, $N = 2^3$
2	Электроосаждение сплава Ni—Fe—Mo в ультразвуковом поле. y — массовая доля молибдена в покрытиях (не более), %	x_1 — температура электролита, °C; x_2 — плотность тока, А/дм ² ; x_3 — кислотность электролита, pH	Определено линейное адекватное уравнение регрессии: $y = 3,5625 + 0,712x_1 - 1,387x_2 + 0,537x_3$ Рекомендованы технологические условия: $x_1 = 70,5$ °C; $x_2 = 10$ А/дм ² ; $x_3 = 2,5$	ПФЭ, $N = 2^3$
4	Электроосаждение сплава рений—рутения. y_1 — выход по току, %; y_2 — состав сплава по рутению; y_3 — пористость покрытий; y_4 — прочность сцепления покрытий с основой, МПа; y_5 — блеск покрытий по ФБ-68	x_1 — концентрация рутения, г/л; x_2 — концентрация рения, г/л; x_3 — концентрация сульфаминовой кислоты, г/л; x_4 — катодная плотность тока, А/дм ²	Найдены уравнения регрессии, позволяющие получить сплавы заданного состава с определенными показателями качества и содержанием рутения от 4 до 57 %	План Хартли

ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

№ пп.	Цель исследования, параметр оптимизации (y)	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
1	Прочность сцепления электролитических железных покрытий, МПа	Изучалось влияние 26 факторов: x_1 — начальная плотность катодного тока, А/дм ² ; x_2 — начальная плотность анодного тока, А/дм ² ; x_3 — концентрация металлокерамических добавок, г/л	Выделены наиболее значимые факторы: x_1 , x_2 , x_{10} , x_{11} , x_{12} , x_{14} , x_{15} , x_{20} ; x_1 — начальная плотность тока, А/дм ² ; x_2 — температура электролита, °С; x_3 — кислотность электролита, pH; x_{10} — шероховатость поверхности; x_{11} — обезжиривание; x_{12} — плотность тока при травлении, А/дм ² ; x_{14} — материал подложки; x_{15} — время анодной обработки, с; x_{20} — старение осадков, ч	Метод апробаторного сравнения жирования
2	y — прочность сцепления покрытий, осажденных из электролитов, содержащих метилсульфат железа, МПа	Исследовалось пять факторов: x_1 — начальная плотность катодного тока, А/дм ² ; x_2 — плотность анодного тока, А/дм ² ; x_3 — температура электролита, °С; x_4 — время выхода на рабочий режим, мин; x_5 — продолжительность анодного травления, мин	Получена математическая модель процесса, позволяющая рассчитать y от заданных x_i : $y = 2178,875 - 274,375x_1 + 1199,125x_2 - 74,875x_3 - 65,875x_4x_5 - 148,375x_1x_4$. Наибольшее влияние оказывает фактор x_2	ДФЭ — дробный факторный эксперимент; $N = 25^4$, где $x_4 = x_1x_2x_3$; $x_5 = -x_1x_2$
3	y — прочность сцепления, МПа	Семь факторов: x_1 — начальная плотность, А/дм ² ; x_2 — скорость выхода на рабочий режим, мин;	Получено линейное адекватное уравнение регрессии: $y = 1897 + 738x_1 + 197x_2 + 1195x_4 - 568x_5 - 849x_6$	ДФЭ типа: $N = 2^{7-4}$ с; $x_4 = x_1x_2x_3$; $x_5 = -x_1x_2$;

№ пп.	Цель исследования, параметр оптимизации (y)	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
3	y — прочность сцепления, МПа	x_2 — выдержка без тока, с; x_4 — температура электролита, °С; x_3 — кислотность электролита, рН; x_5 — анодная плотность тока, А/дм ² ; x_7 — продолжительность анодного травления, мин	факторы x_2 и x_4 оказались незначимыми; наибольшее влияние оказывает x_4 — температура электролита	$x_2 = -x_2x_3$; $x_4 = -x_4x_5$
4	y — прочность сцепления электролитических железных покрытий, МПа; образцы из стали 45 с марганцовой структурой	На первом этапе три фактора: x_1 — начальная плотность тока, А/дм ² ; x_3 — кислотность электролита, рН; x_5 — выдержка образца без тока, с	Получена модель: $y = 2099 - 655x_1 - 242x_2x_3 + 115x_4x_5$	Метод Бокса-Уильсона, ПФЭ, $N = 2^4$
		На втором этапе работы изменен основной уровень и интервалы варьирования факторов x_2 и x_3	Получена модель и проведено движение по градиенту: $y = 2042 - 482x_1 - 242x_2 + 122x_3 + 132x_4x_5 - 52x_1x_3 - 22x_4x_5$	ПФЭ, $N = 2^4$
		На третьем этапе работы проводили исследование поверхности отливки	Найдено уравнение 2-го порядка: $y = 2025 - 415,16x_1 - 201,93x_2 + 103,48x_3 + 94,99x_4 + 31,37x_1x_2 + 97,87x_1x_3 + 38,61x_2x_3 + 85,37x_1x_5 -$	Центральное композиционное ротационное унитарное

5	у — прочность сцепления электролитического железа, МПа	Исследовали влияние 22 факторов: x_1 — начальная плотность катодного тока, А/дм ² x_{22} — концентрация металлокерамических добавок, г/л	Проведен анализ уравнения. В центре эксперимента значение $y = 21492,2$ при $x_1 = 4,05$ А/дм ² ; $x_2 = 0,9$; $x_3 = 84$ с	— 27,94х ₁ ²	форм-планирование
6	Исследование циклической прочности электролитических железных покрытий, МПа	Изучалось влияние 15 факторов: x_1 — температура электролита, °С; x_{15} — диаметр образца, мм	Выявлено 11 наиболее значимых факторов: $x_2, x_3, x_4, x_6, x_8, x_{11}, x_{13}, x_{14}, x_{15}, x_9$. Показано, что наибольшее влияние на у оказывают факторы: удельное давление, наличие смазки, угловая скорость	План ДФЭ, N = 211-11	Центральное композиционное ротационное универсальное униформ-планирование
7	Оптимизация процесса осаждения хрома из тетраchromатных электролитов. у — прочность сцепления хромого покрытия с основой, МПа	Независимые переменные: x_1 — начальная плотность тока, А/дм ² ; x_2 — скорость протекания электролита, см/с; x_3 — температура электролита, °С; x_4 — продолжительность травления, мин	Получено адекватное уравнение регрессии: $y = 66,33 + 2,12x_2 + 7,13x_3 - 2,19x_4x_2 + 1,56x_1x_2 - 1,81x_1x_4 - 1,56x_2x_3 - 2,93x_2^2 + 2,57x_3^2 - 2,3x_4^2$. Показано, что влияние коэффициентов при x_2x_1, x_2x_4, x_3x_4 незначительно		

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ

№ пп.	Цель исследования, y — параметр оптимизации	x_j -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
1	Оптимизация износостойких свойств покрытий никеля	Три фактора	Достигнуты результаты по увеличению износостойкости	Метод Бокса — Уильсона
2	Исследование износостойкости покрытий железом в ультразвуковом поле и обычных условиях. $y_1 y_2$ — размеры блоков, мм; $y_3 y_4$ — величина микроосаждений; $y_5 y_6$ — плотность дислокаций, см ⁻² ; $y_7 y_8$ — микротвердость осадков, МПа; y_9 , y_{10} , y_{11} — в обычных условиях; y_{12} , y_{13} , y_{14} , y_{15} — в ультразвуковом поле	Три фактора x_1 — плотность тока, А/дм²; x_2 — кислотность электролита, pH; x_3 — температура электролита, °C	Получены уравнения регрессии для всех y_i: $y_1 = 70,52 - 13,05x_2 + 20,65x_3 + 6,65x_4 - 13,37x_1x_2;$ $y_2 = 42,52 + 5,37x_1 - 11,0x_2 - 3,92x_3 + 4,15x_1x_2;$ $y_3 = 19,53 + 2,38x_1 - 7,53x_2 - 3,11x_3 - 2,0x_1x_2;$ $y_4 = 682,2 + 4,75x_1 + 35,25x_2 - 28,7x_3 - 10,5x_1x_2.$ Подобные уравнения получены и для y_5, y_6, y_7, y_8. Найдены условия осаждения железа при $y_1 = y_6$	Метод Бокса — Уильсона, ПФЭ, $N = 2^4$
3	y — микротвердость электролитического железа; 1-й этап: оценка степени влияния пятнадцати факторов	15 факторов: x_1 — структура поверхности детали до покрытия; x_2 — подготовка поверхности детали до покрытия; x_3 — продолжительность старения покрытия, ч	Получено уравнение: $y = 572,0 - 5,0x_1 - 26,8x_2 + 27,8x_3 + 53,0x_4 + 9,12x_5 - 5,875x_6 + 21,5x_7 - 25,2x_8 - 7,62x_{11} + 11,87x_9 - 43,75x_{14}.$ Незначимы оказались факторы: x_5 — плотность тока, А/дм²; x_6 — время травления, мин; x_{11} — время выхода из рабочий режим, мин;	ДФЭ, $N = 2^{15} - 1$

2-й этап: оценка влияния одиннадцати оставшихся факторов	11 факторов: $x_1, x_2, x_3, x_4, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}, x_{14}$	x_{15} — время старения покрытия, мин	План Планкета и Бермана
3-й этап: получение математической модели; y — микротвердость железных покрытий, МПа	Исследовали влияние 7 оставшихся факторов; $x_3, x_4, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}$	Найдена математическая модель: $y = 417,25 + 24,5x_1 + 34,5x_2 + 14,75x_3 + 18,0x_4 - 53,74x_7$ Проведенное «круговое восхождение» позволило увеличить y на 40 %. Отсеяно два фактора: x_6 и x_5 ; x_6 — время выдержки без тока, с; x_5 — скорость перемешивания, мин	ДФЭ, $N = 2^{11} - 4$
4-й этап: задача описания «потенциональной области»; y — микротвердость железных покрытий, МПа	Исследовали 4 фактора: x_2 — рабочая плотность тока, А/дм ² ; x_6 — кислотность электролита, рН; x_7 — температура электролита, °С; x_8 — начальная катодная плотность тока, А/дм ²	Получена адекватная модель: $y = 369,69 + 24,05x_1 + 5,5x_2 - 11,09x_3 - 71,64x_6 + 4,5x_7 + 70,54x_8 + 13,1x_9$ Определены условия электролиза для получения максимальной микротвердости $y = 600$ МПа	План В ₄
Исследование в ультразвуковом поле; 1-й этап: y — износ осадков хрома, мг	x_1 — микротвердость покрытия, МПа; x_2 — удельное давление трущихся пар, МПа; x_3 — скорость скольжения, мм/с	Определено адекватное уравнение: $y = 9,33 - 2,0x_1 + 0,66x_2 + 2,72x_3 + 1,92x_1^2 + 1,25x_2^2 - 0,23x_3^2$	План ПФЭ, $N = 2^4$

№ пп.	Цель исследования, у — параметр оптимизации	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
5	2-й этап: у — износ осадков хрома, мг	Те же три фактора: x_1, x_3, x_4	Адекватное уравнение регрессии: $y = 8,05 - 2,26x_1 + 7,0x_2 + 2,3x_3 + 1,92x_4 + 1,25x_5 - 0,23x_6 + 1,25x_1x_4 - 0,75x_2x_3$ Минимальный износ при $x_1 = 9800$ МПа, $x_3 = 0,05$ МПа, $x_5 = 25$ мм/с	План B_3
	Исследование антикоррозийной стойкости хроматных пленок. у — стойкость покрытия, определенная по десятибалльной шкале	В качестве независимых переменных выбраны: x_1 — концентрация хромового ангидрида, г/л; x_3 — концентрация серной кислоты, г/л; x_5 — концентрация соляной кислоты, г/л; x_4 — концентрация сахараина, г/л	Найдено адекватное уравнение регрессии: $y = 2,5125 - 1,186x_1 + 1,2862x_2 + 0,4625x_3 - 0,8625x_4$ Наибольшее влияние оказывает фактор x_3 . Оптимальный раствор для пассивации меди: $x_1 = 145$ г/л, $x_2 = 4$ г/л, $x_3 = 5$ г/л, $x_4 = 1$ г/л	ДФЭ, $N = 2^{4-1}$
6	Оптимизация процесса хроматной пассивации серебра. у — стойкость покрытия, определяемая по десятибалльной шкале коррозионной стойкости	Изучали влияние пяти факторов: x_1 — величина напряжения на электродах, кВ; x_2 — частота следования импульсов разряда, уд/мин; x_3 — расстояние между электродами, мм; x_4 — время обработки, мин; x_5 — расстояние между зоной разряда и исследуемым образцом, мм	Определено уравнение регрессии: $y = 2,012 - 0,312x_1 - 0,212x_2 - 0,012x_3 + 0,175x_4 - 0,237x_5$ Уравнение показывает, что для достижения оптимальной области необходимо увеличить x_1, x_3 и, уменьшая x_4 , найти оптимальный режим хроматной пассивации серебра: $x_2 = 26-28$ уд/мин; $x_1 = 5,5$ кВ; $x_3 = 0,1$ мм; $x_4 = 3,5-4,5$ мин; $x_5 = 37,5-41$ мм	ДФЭ, $N = 2^{5-1}$

ОСАЖДЕНИЕ ВЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ

№ пп.	Цель исследования, y — параметр оптимизации	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования экспериментов
1	Выбор оптимальных условий осаждения блестящих никелевых покрытий. y — блеск осадков по ФВ-68	x_1 — концентрация сильного блескообразователя (кумарин), г/л; x_2 — температура электролита, °C; x_3 — плотность тока, А/дм ²	Получено уравнение регрессии: $y = 3,625 + 0,625x_1 + 0,225x_2x_3$. Максимальный блеск покрытий достигается при $x_1 = 1,92$ г/л; $x_2 = 60$ °C; $x_3 = 8$ А/дм ²	ПФЭ, $N = 24$
2	Оптимизация процесса получения эмаль-пленок с заданными свойствами y_1 — блеск, в ед. блеска по ФВ-68; y_2 — коэффициент поглощения, %	Схема 1-й: x_1 — концентрация кромового ангидрида, г/л; x_2 — концентрация серной кислоты, г/л; x_3 — напряжение, В Схема 2-й: x_1 — время анодного оксидирования, мин; x_2 — температура электролита, °C	Определены уравнения регрессии: по y_1 для 1-й схемы: $y_1 = 10,32 - 5,32x_1 + 4,07x_2$ и для 2-й схемы: $y_1 = 30,94 - 68,09x_1 + 46,6x_2 + 8,58x_3$. Уравнения y_2 для 1-й и 2-й схемы оказались неудовлетворительными. Выявлено, что единственным определяющим параметром для процесса является y_1 — блеск	План ортогональный 2-го порядка

ТАБЛИЦА 18.9

НАВОДОРОЖИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

№ пп.	Цель исследования, y — параметр оптимизации	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
1	Влияние факторов на наводороживание железных псевдосплавов. y — наводороживаемость осадков оцененная по количеству водорода в покрытиях, мл/100 г	A — кислотность среды, pH; B — катодная плотность, А/дм ² ; C — температура электролита, °C; D — концентрация керамической добавки, г/л. Каждый фактор варьировался на трех уровнях	Выявлено большое влияние факторов A и C на параметр оптимизации y . Минимальное значение y получено при опыте с комбинацией уровней: $A_2B_1C_3D_2$	Гречко-латинский квадрат для четырех переменных

Продолжение табл. 18.6

№ пп.	Цель исследования, y — параметр оптимизации	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
2	y — наводороживаемость осадков определялась методом вакуум-нагрева при $t = 800^\circ\text{C}$	x_1 — температура электролита, $^\circ\text{C}$; x_2 — катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$; x_3 — кислотность раствора, pH; x_4 — концентрация электролита, г/л	Получено адекватное уравнение регрессии: $y = 607,06 - 174,18x_1 - 92,76x_2 - 159,6x_3 - 34,17x_4 + 11,88x_1x_3 + 56,25x_1x_4 + 10,0x_1x_4 + 38,75x_2x_3 + 2,5x_2x_4 + 13,12x_3x_4 - 4,66x_1^2 + 14,09x_2^2 - 29,66x_3^2 - 25,5x_4^2$. Показано, что минимальная наводороживаемость при $x_1 = 80^\circ\text{C}$; $x_2 = 16 \text{ A}/\text{дм}^2$; $x_3 = 3,0$; $x_4 = 600 \text{ г/л}$ Получено уравнение регрессии $y = 89,53 + 8,95x_1 - 3,13x_2 + 3,95x_3 + 10,93x_4 + 3,00x_5$. Степень наводороживания снижается с увеличением значений x_4 , x_1 , x_3 , x_5 и с уменьшением значения x_2	Центральное композиционное ротационно-табельное планирование 2-го порядка
	Влияние факторов на степень наводороживания сталей при электроосаждении цинка. y — степень наводороживания сталей, определяемая методом ггиба с перегибом, %	x_1 — режим наложения ультразвука, Вт/см ^{2} ; x_2 — плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$; x_3 — отношение длительностей катодного и анодного периодов $\tau_{\text{к}}/\tau_{\text{а}}$; x_4 — длительность реверсирования тока, мин; x_5 — длительность наложения ультразвука, мин.	Метод Бокса—Ундлсона,ДФЭ, $N = 2^5 - 1$	

ТАБЛИЦА 18.7

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Цель исследования, y — параметр оптимизации	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
Исследование влияния условий электроосаждения на магнитные свойства покрытий сплава (Ni—Fe). y_1 — коэрцитивная сила H_c , y_2 — поле анизотропии H_k	x_1 — плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$; x_2 — кислотность электролита, pH; x_3 — концентрация сажарина в электролите, г/л	Выяснено, что характер влияния факторов в случае электроосаждения без магнитного поля и в магнитном поле аналогичен. $y_1 = 2,5 + 0,33x_1 + 0,18x_1x_2 - 0,18x_2x_3$ $y_2 = 5,79 + 1,21x_1 - 0,64x_2 + 0,51x_3$ Основным фактором, влияющим на y_1, является x_1 — плотность тока. На y_2 оказывают влияние x_1, x_2, x_3, причем наибольшее — x_1	ДФЭ, $N = 2^3$

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

№ пп.	Цель исследования. y — параметр оптимизации	x_1 -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
1	Оптимизация параметров электрохимической обработки: y_1 — скорость съема, г/мин; y_2 — высота микропоров, мкм	x_1 — плотность тока, А/дм ² ; x_2 — давление электролита, Па; x_3 — температура термобработок образцов, °С; x_4 — межэлектродное расстояние, мм	Получены адекватные уравнения регрессии зависимости y_1 и y_2 от факторов x_1 — x_4 . $y_1 = 0,331 + 0,0362x_1 - 0,0079x_2 + 0,0034x_3 - 0,0177x_4 - 0,0044x_1^2 - 0,0038x_2^2 - 0,0029x_3^2 + 0,0027x_4^2$ $y_2 = 4,6077 - 0,1683x_1 - 0,0292x_2 - 0,0208x_3 + 0,376x_4 - 0,1588x_1^2 - 0,2426x_2^2 - 0,6226x_3^2 + 0,1112x_4^2$ $y_1 = 0,133$ при $x_1 = 72$ А/дм ² , $x_2 = 4,0$ Па, $x_3 = 0$ °С, $x_4 = 0,6$ мм; $y_2 = 4,737$ при $x_1 = 50$ А/дм ² , $x_2 = 6,0$ Па, $x_3 = 0$ °С, $x_4 = 0,15$ мм	Центральное композиционное ротационное униформное планирование 2-го порядка
2	Отыскание условий получения покрытий с максимальным выходом по току. y_1 — выход по току осадка, %; y_2 — выход по току электролитического железа, %; y_3 — содержание добавки в сплаве, %	x_1 — кислотность электролита, рН; x_2 — плотность тока, А/дм ² ; x_3 — температура электролита, °С; x_4 — концентрация добавки, г/л	Получены уравнения 2-го порядка в зависимости y_1 , y_2 , y_3 от x_1 — x_4 . Найдено, что y_1 — максимальное при $x_1 = 2,6$; $x_2 = 40$ А/дм ² ; $x_3 = 42,0$ °С; $x_4 = 160$ г/л	Центральный композиционный план 2-го порядка
3	Исследование скорости осаждения никеля в высокочастотном магнитном поле.	1-й этап — изучали влияние 7 факторов: x_1 — рабочая плотность тока, А/дм ² ;	Получено адекватное уравнение с учетом значимости факторов: $y = 54,8 + 16,8x_1 + 4,8x_2 + 5,8x_3 + 18,2x_4$	ДФЭ, $N = 2^{4-1}$

№ пп.	Цель исследования, y — параметр оптимизации	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
4	y — скорость осаждения, г/мин	x_2 — расстояние между электродами, мм; x_3 — положенные детали; x_4 — начальная плотность тока, А/дм ² ; x_5 — удельная мощность, кВт/см ² ; x_6 — скорость протока электролита, мл/мин x_7 — время осаждения, мин 2-й этап — изучали влияние 4 факторов: x_1, x_2, x_3, x_7	Наибольшее влияние оказывают факторы: x_1, x_2, x_6, x_7 . Остальные факторы оказались незначительными	ДФЭ, $N = 2^{7-4}$
	Исследовалась оптимальная область. y — скорость осаждения, г/мин		Получено адекватное уравнение 2-го порядка: $y = 64,09 + 31,28x_1 - 2,05x_2 + 55,61x_4 - 4,55x_1^2 - 2,55x_2^2 + 10,5x_3^2 - 9,55x_1^2 + 28,3x_1x_2 - 2,12x_2x_3$. Найдено максимальное значение параметра оптимизации $y = 184$ г/мин: $x_1 = 12$ А/дм ² ; $x_2 = 150$ мм; $x_3 = 22$ кВт/см ² ; $x_7 = 60$ мин	План В ₄
	Оптимизация процесса электроосаждения хрома в ультразвуковом поле. y_1 — выход хрома по току, %; y_2 — наводороживание покрытия, см ³ /100 г осадка; y_3 — внутренние напряжения, МПа;	1-й этап — изучали влияние 7 факторов: x_1 — концентрация серной кислоты, г/л; x_2 — концентрация хромового ангидрида, г/л; x_3 — плотность тока, А/дм ² ; x_4 — интенсивность ультразвукового поля, г/см ² ; x_5 — температура электролита, °С; x_6 — концентрация едкого натра, г/л; x_7 — концентрация сахара, г/л	Показано, что на y_1 влияют все 7 факторов: $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$; на y_2 — факторы x_1, x_4, x_6, x_7 ; на y_3 — факторы x_1, x_2, x_3 ; на y_4 — факторы x_3 и x_4	Метод случайного баланса
	y_4 — микротвердость осадков, МПа			

		На 2-м этапе изучали влияние на y_1—y_4 только значимых факторов	Получены адекватные уравнения регрессии: $y_1 = 39,0 + 2,36x_1 - 4,98x_2 + 6,33x_3 + 1,86x_4 - 1,61x_5 - 0,26x_6 + 0,389x_7;$ $y_2 = 1,05 + 1,0x_1 - 0,75x_2 - 2,04x_3 - 1,0x_4 - 1,25x_5 - 0,25x_7;$ $y_3 = 2,25 + 2,5x_1 + 0,25x_2 - 2,0x_4 + 0,25x_7;$ $y_4 = 1117,5 + 132,5x_3 + 92,5x_4$	ДФЭ, $N = 2^{7-4}$
5	Исследование процесса осаждения серебра с наложением ультразвукового поля. y — пористость покрытия	x_1 — концентрация серебра в электролите, г/л; x_2 — катодная плотность тока, А/дм²; x_3 — удельная мощность ультразвуковых колебаний, Вт/см³	Найдено адекватное уравнение регрессии: $y = 2,57x_1^2 + 3,19x_2^2 + 3,48x_3^2 - 1,16x_1 - 3,42x_2$	Ортогональный композиционный план 2-го порядка
6	Разработка состава стабильного раствора для химического и электрохимического меднения дизлектриков. y — выход металла по току при электроосаждении, %	x_1 — концентрация едкого натра, г/л; x_2 — концентрация хлорида никеля, г/л; x_3 — концентрация тиомочевины, г/л	Получено адекватное уравнение регрессии: $y = 66,7 - 1,5x_1 - 5,3x_2 - 9,3x_3 + 21x_1x_2 + 16x_2x_3 + 12x_1x_3.$ Показано, что электрическая проводимость покрытий значительно улучшается при ведении процесса одновременного химического и электрохимического осаждения меди в ультразвуковом поле	ПФЭ, $N = 2^3$
7	Влияние состава электролита на характеристики упругости железных покрытий. E — модуль Юнга, МПа; G — модуль сдвига, МПа	x_1 — температура электролита, °С; x_2 — плотность тока, А/дм²; x_3 — рН; x_4 — концентрация раствора,	Исследования показали, что значения модулей I и II рода изменяются по толщине покрытия. Найден оптимальный режим: $x_1 = 80^\circ\text{C}; x_2 = 20 \text{ A/дм}^2; x_3 = 1,5;$ $x_4 = \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 100 \text{ г/л};$ $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 300 \text{ г/л};$ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 50 \text{ г/л}.$	План В₄
8	Оптимизация процесса электрохимического синтеза электролитов для осаждения сплавов ниобия.	Изучали влияние факторов: x_1 — концентрации кислоты, г/л;	Получено адекватное уравнение регрессии: $y = 1,16 + 0,102x_1 + 0,533x_2 + 0,145x_3 + 0,074x_4 + 0,111x_1x_2 + 0,128x_2x_3 - 0,198x_1^2 - 0,364x_3^2 - 0,164x_2^2 + 0,281x_1^2.$	План 2-го порядка

№ пп.	Цель исследования, y — параметр оптимизации	x_i -факторы	Результаты исследования	Метод планирования эксперимента
9	y — скорость растворения ниобия, г/(дм²·ч) Оптимизация долговечности покрытий при контактно-циклическом нагружении. y — контактная выносливость покрытий	x_1 — плотность тока, А/дм²; x_2 — температура, °С; x_3 — скорость перемещения, об/мин Изучали влияние факторов: x_1 — температура электролита, °С; x_2 — плотность тока, А/дм²; x_3 — кислотность электролита, рН; x_4 — удельное давление, Н/м²	Максимальное значение $y = 1,8 \pm 0,18$ г/(дм²·ч). Найдено при $x_1 = 380$ г/л; $x_2 = 17,7$ А/дм²; $x_3 = 60$ °С; $x_4 = 100$ об/мин. Получена математическая модель: $y \cdot 10^4 = 1,165 + 0,511x_1 - 0,681x_2 - 0,340x_3 - 0,812x_4 - 0,393x_1^2 + 0,627x_3^2 + 0,66x_2^2 + 0,798x_1x_3 + 0,835x_2x_3.$ Анализ модели позволил установить параметры оптимального протекания электроосаждения	План В ₄
10	Оптимизация режимов электроосаждения композиционных покрытий на основе оксида железа. y — усталостная прочность	x_1 — плотность тока, А/дм²; x_2 — концентрация оксида алюминия, г/л; x_3 — скорость протекания электролита, мл/мин	Получено адекватное уравнение регрессии: $y = 17,97 + 0,85x_2 + 0,66x_3 - 1,35x_2^2 + 0,63x_1x_2.$ Исследования показали, что КЭП на основе железа снижает y на 11,4–22,2 %	План Бокса—Бенкина для трех факторов
11	Оптимизация процессов электрохимического синтеза электролитов иобитрова. y — скорость растворения ниобия, г/(дм²·ч)	x_1 — концентрация НВГ⁴, г/л; x_2 — концентрация комплексобразователя ОК-3, г/л; x_3 — плотность тока, А/дм²; x_4 — температура электролита, °С	Получено уравнение регрессии: $y = 0,935 + 0,118x_1 + 0,429x_2 + 0,148x_3 + 0,048x_1x_3 + 0,051x_1x_4 - 0,062x_2^2 - 0,091x_3^2.$ Найден оптимальный режим: $x_1 = 100 \text{ г/л}; x_2 = 50\text{--}100 \text{ г/л}; x_3 = 7,5 \text{ А/дм}^2; x_4 = 30 \text{ °С}$	План В ₄

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ

Качество покрытия во многом определяется качеством металла основы, поэтому контролю подвергают и покрытие, и основной металл.

При контроле основного металла перед покрытием определяют шероховатость поверхности, а также устанавливают, имеются ли на ней дефекты — закатанная окалина, раковины, разного рода включения, заусенцы, вмятины и риски, расслоения и трещины.

Металлические покрытия должны отвечать требованиям к внешнему виду, толщине, пористости и прочности сцепления с основным металлом, а также к специальным свойствам.

19.1. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ

Методы контроля толщины покрытия по степени воздействия на объект подразделяют на две группы: неразрушающего контроля и разрушающего (в том числе и квазиразрушающего, т. е. не приводящего к необратимой порче объекта измерения). Неразрушающие методы контроля используют в производстве, где необходим 100 %-ный контроль покрытий большого количества однотипных изделий, а также в случае изделий малых форм, сложного профиля конфигурации, высокой стоимости.

Методы контроля толщины покрытий с разрушением изделия делятся на химические, вызывающие нарушение только покрытия, и физические, при использовании которых разрушается целостность не только покрытия, но и самого изделия [19.1; 19.2].

19.1.1. НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ

Из неразрушающих методов контроля наибольшее распространение получили электромагнитные методы, метод измерения масс, метод прямого измерения. Радиометрический метод измерения толщины высокоэффективен, но, к сожалению, сравнительно редко используется. Толщину покрытий деталей сложной формы в ряде случаев можно определить рентгенотелевизионным методом. Для измерения толщины в особых случаях используют оптический и тепловой методы.

Электромагнитные методы

Наиболее простым является магнитно-отрывной метод (приборы МТ-2, МТА-2, МТА-2М, МТА-3), используемый для измерения толщины немагнитных покрытий (в том числе гальванических,

например химический никель), нанесенных на ферромагнитную основу (МТА-3М). В первом случае принцип действия основан на зависимости силы притяжения постоянного магнита от величины немагнитного зазора между магнитом и ферромагнитным изделием, во втором — на зависимости силы притяжения магнита от толщины ферромагнитного слоя.

К недостаткам метода следует отнести существенную зависимость результатов измерения от шероховатости поверхности, формы, размеров основания и его магнитных свойств.

Магнитоиндукционные методы

Эти методы более совершенны. Используются они для тех же целей. В их основу положена регистрация изменения э. д. с. в сигнальной обмотке индукционного преобразователя при изменении магнитного сопротивления участка, соответствующего изменению толщины покрытия. Однако и при использовании этого метода результаты зависят от положения датчика. Возрастает погрешность и при измерении толщины тонких покрытий. Использование малогабаритного преобразователя специальной конструкции обеспечивает контроль покрытий на изделиях с криволинейной поверхностью, сложной конфигурации и с низкой чистотой обработки поверхности.

Вихретоковый метод

В основе вихретокового метода лежит возбуждение и регистрация вторичных полей вихревых токов преобразователем накладного типа.

Для обеспечения высокой универсальности частоту электромагнитных колебаний выбирают равной 1—2 мГц. Влияние материала и конфигурации объекта устраняется специальными методами.

Среди вихретоковых приборов необходимо отметить измерители толщины металлизации ИТМ-11Н и ИТМ-21М. Приборы предназначены для измерения толщины слоя металлизации в отверстиях печатных плат. В приборе ИТМ-11Н используется оригинальный преобразователь проходного типа. Прибор ИТМ-21М предназначен для технического и приемного контроля в автоматических поточных линиях производства двусторонних и многослойных печатных плат. В приборе использован вихретоковый преобразователь и реализован алгоритм определения толщины металлизации на основе решения системы нелинейных алгебраических уравнений с учетом вариации параметров объекта контроля.

В табл. 19.1 и 19.2 приведены основные технические характеристики электромагнитных толщиномеров [19.1; 19.3].

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ТОЛЩИНОМЕРОВ

Тип прибора	Диапазон измерения толщины, мкм	Погрешность, %	Область применения	Примечание
МТ-2	0—100, 0—600	$\pm (5—10)$	Немагнитные покрытия на ферромагнитном основании	—
МТА-2	1—50, 1—1500	$\pm (1,5—5)$	Немагнитные и слабомагнитные покрытия на стали и латуни	—
КТП-2М	0—100	<10	Немагнитные покрытия на ферромагнитном основании	—
КТП-1А	0—50	<10	Немагнитные покрытия на ферромагнитном основании	—
МТ-10Н	0—15 10—75 60—280 250—300	$\pm (1 \text{ мкм} + 10 \% h)$ $\pm (2 \text{ мкм} + 15 \% h)$ ± 10 ± 10	То же	—
МИП-10	0—3000 (0—16, 10—75, 80—280, 250—3000)	<5	—	С автоматической сигнализацией о превышении предела допуска. Имеет карандашный преобразователь
МТ-20Н	0—2000 (0—20, 20—200, 250—2000)	<5	—	Контроль деталей малых размеров, сложной конфигурации и с низкой чистотой обработки
МТ-30Н	0—1000 (0—100, 100—1000)	<5	—	На базе часового механизма
МТ-40НУ	0—2000 (0—20, 20—200, 200—2000)	<5	Немагнитные покрытия на ферромагнитном основании	То же
МТА-2М	0—300	10 при $15—30 \text{ мкм}$ 5 при $h > 30 \pm$	Гальванические покрытия на немагнитном основании	
МТА-3	0—20	$\pm 1,5 \text{ мкм}$		

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХРЕТОКОВЫХ ТОЛЩИНОМЕРОВ

Тип прибора	Диапазон измерения толщины, мкм	Погрешность, %	Область применения	Примечание
ТПО-В	0—500	$\pm(5-8)$	Покрyтия на стали и сплавах	—
ВИГП-1Ф	0—50, 0—100	$\pm(1 \text{ мкм} + 10 \% h)$	Покрyтия из Cu, Ni, Ag на стали, латуни, диэлектриках	—
ВТ-30Н	0—1000 (0—100, 100—1000)	<5	Диэлектрические покрyтия на деталях из ферромагнитных материалов	—
УВМ-10НП	5—1500	—	Многopараметровая установка, можно измерять удельную проводимость, качество обработки, отклонение в структуре и химическом составе	С встроенной микро-ЭВМ «Электроника-60» и математическим обеспечением
ИТМ-11Н	2—50	10	Измерение толщины слоя металлизации в отверстиях многослойных печатных плат	Диаметр отверстий 1,0; 1,2; 1,5 мм
ИТМ-21М	5—50	$\pm 2,5 \text{ мкм}$	Для технологического контроля в автоматических поточных линиях производства двусторонних и многослойных печатных плат	Толщина печатных плат 1—2 мм, диаметр отверстий 0,8—1,5 мм

Метод прямого измерения

Сущность метода заключается в измерении размеров изделия до и после покрытия. Измерения производят с помощью микрометра или оптиметра. Микрометр позволяет измерять только покрытия значительной толщины (погрешность $\pm 10 \text{ мкм}$) [19.2]. При использовании оптиметра (например, ИКВ) точность существенно возрастает. В этом случае на образце выбирают точку или серию точек и замеряют геометрические размеры для этих точек до и после нанесения покрытия. Технические данные прибора ИКВ приведены ниже:

Пределы измерения, мм:	
длины (высоты)	180
диаметра	150
по шкале	$\pm 0,10$
Цена деления шкалы, мм	0,001
Погрешность прибора для любого деления шкалы, мм:	
от 0 до $\pm 60 \text{ мкм}$	$\pm 0,0002$
от 0 до $\pm 100 \text{ мкм}$	$\pm 0,0003$

Гравиметрический метод

Метод заключается во взвешивании детали на аналитических весах до и после покрытия. Этот метод применим только для мелких изделий, которые могут быть взвешены и измерены с достаточной степенью точности (массой не более 200 г).

Средняя толщина покрытия (мкм) может быть рассчитана по формуле:

$$H_{\text{ср}} = (m_1 - m_2) \cdot 10\,000 / S\rho,$$

где m_1 — масса детали после нанесения покрытия, г; m_2 — масса детали до нанесения покрытия или после его снятия, г; S — площадь поверхности покрытия, см²; ρ — плотность металла покрытия, г/см³.

Прибыль в массе на 1 г металла на 1 дм² поверхности соответствует следующей толщине покрытий [19.2], мкм:

Цинк . . .	14,3	Хром . . .	15,4
Кадмий . .	11,6	Олово . .	13,7
Медь . . .	11,2	Серебро . .	9,5
Никель . .	11,5	Золото . .	5,1

Относительная погрешность метода $\pm 10\%$ [19.2].

Радиометрический метод измерения толщины покрытий

Широко известно применение обратного рассеяния β -излучения для контроля толщины покрытий, оксидных пленок и т. д. Метод позволяет измерять толщины любых покрытий как металлических так и диэлектрических, нанесенных на основания из самых разнообразных материалов. Метод оперативен, удобен, точен.

Поток β -частиц, двигаясь в какой-либо среде, меняет начальное направление своего движения. По мере увеличения толщины вероятность движения частицы в обратном направлении возрастает и плотность потока обратно-рассеянного β -излучения увеличивается. Но наряду с этим растет и вероятность потери энергии и поглощения частицы веществом. Поэтому с ростом толщины увеличение потока замедляется и достигает предельного значения, называемого толщиной насыщения (I_n). Значение толщины насыщения зависит от порядкового номера атомов среды. Для рассеивателей с большим z она мала, при малых z она возрастает.

Величина I_n зависит и от энергии используемого источника β -излучения. Приближенные значения I_n можно найти из выражения

$$I_n = 100E_{\text{max}}^{3/2} / \rho_0,$$

где ρ_0 — плотность материала.

Плотность потока обратно-рассеянного β -излучения $\Phi_p(l)$ изменяется согласно

$$\Phi_p(l) = \Phi_p(\infty) [1 - \exp(1 - \mu_p l)],$$

где $\Phi_p(\infty)$ — плотность потока рассеянных β -частиц при толщине рассеивателя, большей l_n ; l_p — толщина рассеивателя; μ_p — условный линейный коэффициент.

В табл. 19.3 приведены значения толщины насыщения основы различных материалов с учетом источника излучения, в табл. 19.4 — данные о наиболее широко применяемых источниках излучения.

ТАБЛИЦА 19.3

ТОЛЩИНЫ НАСЫЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	ρ_0 , г/см ³	Источник излучения	l_n , мкм
Медь	8,9	¹⁴⁷ Pm	25
		⁸⁵ Kr	125
		⁹⁰ Sr + ⁹⁰ Y	730
Диэлектрик	0,13	¹⁴⁷ Pm	192
		⁸⁵ Kr	740
		⁹⁰ Sr + ⁹⁰ Y	3470
Керамика	2,9	¹⁴⁷ Pm	82
		⁸⁵ Kr	410
		⁹⁰ Sr + ⁹⁰ Y	2000

ТАБЛИЦА 19.4

ОПТИМАЛЬНАЯ ТОЛЩИНА ИССЛЕДУЕМОГО ПОКРЫТИЯ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХАРАКТЕРИСТИК ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Радиоактивный элемент	Энергия β -частиц, МэВ	Период полураспада, годы	Наличие γ -излучения	Оптимальная толщина покрытий, мг/см ²
¹⁴⁷ Pm	0,23	3,7	—	2,8
¹³⁷ Cs	0,518	27	Имеется	9,5
⁹⁰ Sr	0,61	27		
⁹⁰ Y	2,24	0,01	—	12—85

Если рассеиватель имеет толщину, заведомо большую, чем l_n , то независимо от его толщины поток обратно-рассеянного излучения при данной активности источника будет постоянным. Если на этот рассеиватель нанести тонкое покрытие ($l < l_n$) из вещества z_n , то в рассеивании будут участвовать как атомы основы (z_0), так и атомы покрытия (z_n). Когда толщина покрытия достигнет толщины насыщения, обратное излучение и при дальнейшем увеличении толщины покрытия меняться не будет. В общем случае плотность потока, соответствующая толщине покрытия, будет определяться разностью между числом β -частиц, рассеянных от покрытия (при толщине покрытия менее толщины l_{np}), и числом β -частиц, рассеянных от основы (при толщине основы, превышающей l_{no}).

Знак этой разности может быть положительным, если $z_n > z_0$, и отрицательным, когда $z_n < z_0$ (рис. 19.1).

Для измерения толщины покрытия необходимым условием является отличие атомных номеров (z) материалов основы и покрытия на 2—4 ед.

Минимальная толщина покрытия, измеряемая на данном приборе, определяется порогом чувствительности прибора и независимо от прочих факторов при достаточно большой площади поверхности объекта контроля может быть доведена до очень малых значений при любом источнике излучения. При больших толщинах возрастает значение погрешности, особенно той, которая связана с положением объекта контроля, непостоянством состава изделия и чистотой обработки его поверхности. Верхняя граница толщин практически ограничена толщиной $l_{\max} \approx 0,5l_n$. Для толщин, больших l_n , снижается точность измерения.

В настоящее время используют два прибора по схеме прямого измерения обратно-рассеянного β -излучения: универсальный радиоактивный толщиномер покрытий ТПРУ-1 и толщиномер покрытий «Бетамикромметр-2» (табл. 19.5). ТПРУ-1 предназначен для измерения покрытий, атомный номер которых отличается от z основы не менее чем на три единицы, и для анализа двухкомпонентных покрытий. Информация может быть представлена как в дискретной форме, так и в аналоговой (блоки ИСЧ-1 и ИК-1 соответственно).

Прибор градуируют по образцовым мерам покрытий. Предусмотрены два комплекта образцовых мер. Для получения достоверных результатов контроля поверхностная плотность основы должна быть не менее 20,0 (при измерении в диапазоне 0,1—2,0 мкм); 100,0 (в диапазоне 1—10 мкм); 400 (в диапазоне 5—100 мкм).

Массовая толщина (поверхностная плотность) — это масса единицы площади основы в граммах на 1 см².

Верхний предел толщины покрытий составляет 0,2 г/см².

Толщиномер покрытий «Бетамикромметр-2» предназначен для измерения металлических (в том числе из драгоценных металлов) и неметаллических покрытий на различных основах с разницей в величинах порядкового номера атома z более двух единиц.

В комплект толщиномера входят восемь образцовых мер. При площади измерения 1 мм² и времени замера 100 с погрешность прибора составляет:

Диапазон, мкм . . .	0—4	4—10	10—20
Погрешность мкм . .	0,25	0,35	0,47
То же, %	6,25	3,5	2,35

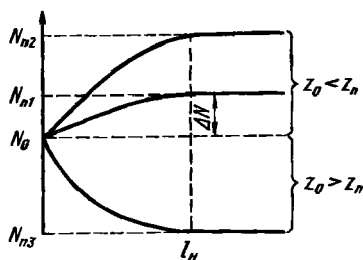


Рис. 19.1. Зависимость скорости счета рассеянных β -частиц для трех различных покрытий, нанесенных на одну и ту же основу

ТАБЛИЦА 19.5

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИОИЗОТОПНЫХ ТОЛЩИНОМЕРОВ

Характеристика	ТПРУ-1	«Бетамикрометр-2»
Диапазон контролируемых толщин покрытий, мкм	0,1—2; 1,0—10,0; 5,0—100,0	0—4; 4—10; 10—25
Площадь измерения, мм ²	0,8; 2,5; 10; 20	0,5—3,5
Время измерения, с	100 — цифровой выход, 300 — аналого- вый выход	100
Максимальные размеры контролируемых деталей, мм	100×50×50	50×50×5
Источник излучения	⁸⁵ Kr, ⁹⁰ Sr, ¹⁴⁷ Pm	⁹⁰ Sr, ⁸⁵ Kr
Детектор излучения	СПС-5	NaI (Tl)+ФЭУ-53
Зазор между датчиком и измеряемым покрытием, мм	10	0—2

Прибор позволяет измерять покрытия на основаниях толщиной меньше толщины насыщения; необходимо учитывать методическую погрешность, вызванную вариацией толщины основания.

Помимо образцовых мер, необходимо пользоваться градуировочными кривыми [19.4—19.7].

19.1.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ С РАЗРУШЕНИЕМ ОБРАЗЦА

Химические методы

Наиболее точным и универсальным является кулонометрический метод определения толщины покрытия. Метод основан на анодном растворении участка покрытия под действием стабилизированного тока в соответствующем электролите. Количество электричества, затраченное на растворение покрытия, пропорционально толщине этого покрытия. Метод позволяет контролировать однослойные и многослойные покрытия, нанесенные на проводящие, полупроводниковые и диэлектрические основания. Используемые в датчике электролиты химически индифферентны к веществам покрытий и только участвуют в переносе электрических зарядов через объем датчика и определяют его объемное сопротивление.

Анионы электролита могут принимать участие в электрохимической реакции растворения, которая протекает с выходом по току, равным или близким к 100 % [19.1].

Толщиномеры различаются по режиму питания датчика и по информативным параметрам выходного сигнала. Авторы [19.1] предложили обозначить тип электрохимического толщиномера двумя буквами, первая из которых указывает на вид источника питания датчика (*I* или *U* — источник стабильного тока или

напряжения, U' — источник линейно-нарастающего напряжения), а вторая — на информативный параметр выходного сигнала (I — ток, Q — количество электричества; t — время).

Толщиномеры типа $U-Q$ целесообразно использовать для измерения тонких покрытий (от 0,1 до 10 мкм) изделий, имеющих большую поверхность (более 3×3 мм) и простую конфигурацию [19.1]. Напротив, электрохимические толщиномеры типов $I-Q$, $I-t$ [19.8] наиболее эффективны при измерении толстых покрытий (толщина более 15 мкм) на изделиях больших габаритов (более 3×3 мм) и простой конфигурации, так как производительность этих приборов высока и не зависит от температуры окружающей среды.

Приборы типов $U-t$ и $U'-t$ [19.9] следует использовать для измерения толщины покрытий изделий, размеры которых малы, а конфигурация сложна, в том числе покрытий на тонкой проволоке. При этом для контроля тонких покрытий лучше подходит прибор типа $U'-t$, так как он обладает низким порогом чувствительности и меньшей производительностью, а для контроля более толстых покрытий — толщиномер $U-t$. Метод позволяет измерять толщины покрытий Ag, Cd, Ni, Co, Sn, Cr, Zn и др. на проводящих, полупроводниковых и диэлектрических основаниях.

Технические характеристики приборов приведены в табл. 19.6. Наиболее совершенным является кулонометрический тестер АМЦ 1522, обладающий широкими функциональными возмож-

ТАБЛИЦА 19.6

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТОЛЩИНОМЕРОВ

Марка прибора	Тип	Диапазон измерений, мкм	Погрешность измерений, %	Минимальные размеры объекта измерения, мм	Диаметр растворенного участка, мм	Предприятие-изготовитель (фирма)
КТ-01	$I-t$	0,5—99	10	5×5	3,6	Институт химии и химической технологии АН ЛитССР
АМЦ-053	$U'-Q$	0,2—20	7	2×2	1	Пензенский филиал ВНИТИприбора
АМЦ-538	$I-Q$	0,5—50	7	—	3	То же
АМЦ-1521	$I-Q$	0,35—50	5	3×3	1,5; 2,0; 3,2	»
АМЦ-1522	$I-Q$	0,2—50	3	—	1,5; 2,0; 3,2	»
«Kocour»	$I-Q$	0,5—50	5	3×3	2—4	Kocour Co (США)
«Demet»	$I-t$	0,5—100	10	4×4	3	Svuom (ЧССР)
«Conloscop»	$I-t$	0,05—1	1—3	3×4	3	Fischer Helmut (ФРГ)

ностями, повышенной точностью и надежностью. Прибор позволяет измерять толщину покрытий на мелких деталях и в отверстиях печатных плат, а также определять состав двухкомпонентных сплавов [19.1].

При измерении толщины этим методом основание изделия не повреждается, растворенный участок покрытия обычно мал и его можно восстановить или изолировать защитным лаком.

Электролиты, применяемые при кулонометрических определениях толщины покрытий, а также способы их приготовления приведены в ГОСТ 9.302—79.

В настоящее время еще широко применяются метод снятия капли, метод струи, металлографический метод. Первые два подробно описаны в ГОСТ 9.302—79 и работах [19.2; 19.4].

Физические методы

Среди физических разрушающих методов наибольшее распространение получил металлографический. Метод используется в основном как арбитражный. Он основан на измерении толщины однослойных и многослойных покрытий на поперечном шлифе при увеличениях 500—1000 крат для покрытий толщиной до 20 мкм и 200 крат для покрытий толщиной более 20 мкм.

Типы и технические данные металлографических микроскопов приведены в табл. 19.7.

ТАБЛИЦА 19.7

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСКОПОВ

Тип, марка	Увеличение	Поле зрения, мм	Рабочее расстояние, мм	Примечание
МБС-1	3—88	2,6—39	64	Стерео
МБС-2	3—88	2,6—39	64	»
МБС-9	4—120	2,6—44	100	»
МБС-200	4—200	1,9—44	115	»
МССО	4—200	1—41	115	»
ММИ-3	3,7—500	2—20	80	Измерительный *
ММУ-3	9—600	0,6—8	0,5—10	Металлографический

* Погрешность 0,01 мм.

Изготовление и подготовку шлифов проводят в соответствии с ГОСТ 9.302—79. Производят не менее трех измерений по всей длине шлифа. Относительная погрешность метода $\pm 10\%$.

19.2. ИЗМЕРЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЯ И ОСНОВЫ

Для оценки цвета, блеска, степени шероховатости поверхности, наличия разного рода дефектов (шелушения, сколов, вздутий, растрескивания) используют оптические методы неразрушающего контроля (ОНК).

Физической основой ОНК является взаимодействие электромагнитного излучения оптического диапазона спектра (т. е. излучения с длинами волн от 0,1 до 1000 мкм) с объектом контроля (ОК). Наибольшее распространение получили методы и приборы, основанные на использовании видимого излучения — в диапазоне длин волн 0,4—0,78 мкм.

Изменение спектральных или интегральных фотометрических характеристик, обусловленное изменением физических свойств поверхности, приводит к соответствующим изменениям амплитуды, частоты, фазы, поляризации, степени когерентности. К основным физическим эффектам, вызывающим модуляцию параметров объектов контроля, относятся отражение, поглощение, рассеяние, интерференция, дифракция, поляризация и другие оптические явления, рассматриваемые в курсах физической оптики [19.1].

С помощью ОНК можно контролировать такие характеристики качества поверхности гальванопокрытий, как наличие дефектов типа нарушения сплошности (раковины, царапины, пористость, отслоения, пятнистость, подгар углов и острых кромок, полосчатость, питтинг и др.), изменение цвета и блеска, микрогеометрия (шероховатость).

Наиболее распространены визуальные методы ОНК, т. е. осмотр изделий невооруженным глазом. Согласно ГОСТ 9.301—78, визуальный осмотр в рассеянном свете — обязательная контрольная операция при анализе качества покрытий. При этом определяются отдельные дефекты покрытия, следы от подвесочных приспособлений, потеки, отсутствие покрытия в труднодоступных местах, блеск и цвет. При визуальном контроле важно правильно организовать освещение рабочего места в соответствии с эргономическими характеристиками оператора. Освещенность в плоскости объекта контроля должна быть в пределах 10^2 — 10^3 лк, в поле зрения не должны находиться слепящие источники света. В этих условиях разрешающая способность зрения, т. е. способность различения двух рядом расположенных мелких дефектов с высоким контрастом изображения, составляет 0,1 мм при оптимальном расстоянии наблюдения (250 мм).

При организации визуального контроля следует иметь в виду уникальную способность нашего зрения быстро и точно оценивать сходство различных изображений. Поэтому целесообразно иметь наборы изображений образцовых структур поверхности гальванопокрытий, типовых дефектов для облегчения работы по классификации контролируемых объектов. При определении цветности покрытий целесообразно использовать атлас цветных образцов, выпускаемый ВНИИ метрологии (Ленинград).

Визуально-оптические методы (ВОМ) основаны на применении оптических приборов, работающих совместно с глазом (лупы, микроскопы, проекторы, эндоскопы). Применение ВОМ позволяет обнаруживать малоразмерные дефекты (до 0,002 мм) и дает воз-

возможность количественно оценивать их размеры и форму [19.10].

Наибольшее распространение в практике контроля гальванопокрытий получили стереомикроскопы и проекторы, а также измерительные микроскопы (табл. 19.7; 19.8).

Для контроля покрытий в труднодоступных местах применяют линзовые или волоконнооптические эндоскопы (табл. 19.9). Действие последних основано на передаче света и изображения по гибким пучкам тонких регулярно уложенных оптических волокон.

ТАБЛИЦА 19.8

ТЕХНИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЕКТОРОВ

Тип	Увеличение	Поле зрения, мм	Разрешающая способность, лин/мм
ППМ-20	20	7	50
ППМ-60	60	2,4	80
ПП-80	20	6,6	50
ДП	40	3,5	50
П-8	6	24	20
ППЭ	20—80	6—2	20—100
ЛП *	250—1000	0,3—1,2	100—500

* Лазерный проектор.

ТАБЛИЦА 19.9

ТЕХНИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНДОСКОПОВ

Тип	Диаметр, мм	Длина, мм	Угол поля зрения, град	Примечание
ЭЛЖ6-250	6	250	60	Жесткий
ЭЛЖ8-600	8	600	60	»
ЭЛЖ16-800	16	800	60	»
ЭВП-10-1500	10	1500	40	Полужесткий
ЭВГ-10-1500	10	1500	40	Гибкий
РВП-478	8	900	60	Жесткий
РВП 465	20	3000	50	»

В ряде случаев необходимо оценить размеры дефектов не только в плоскости покрытия, но и по его глубине. Для этой цели применяют специальные автоколлимационные, а также растровые микроскопы, позволяющие благодаря точной фокусировке изображения при перемещении объектов вдоль оптической оси прибора фиксировать глубину залегания отдельных слоев дефекта, т. е. осуществлять его «топографирование». Точность приборов зависит от глубины резкости микроскопа и достигает ± 1 мкм для микрообъектива с увеличением 40 крат.

Большей точностью (до 0,10 мкм) обладают микроинтерферометры (табл. 19.10), в оптическую систему микроскопа которых включены дополнительные элементы, реализующие эффект интерференции при отражении света от поверхности.

При использовании перечисленных выше приборов анализ изображения дефектов ведет оператор. В последнее время получают распространение телевизионные, а также лазерные проекционные и сканирующие микроскопы, в которых изображение дефекта визуализируется на экране видеоконтрольного устройства. Эти приборы отличают высокие яркость и контрастность

ТАБЛИЦА 19.10

**ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ
КОНТРОЛЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ**

Тип	Увеличение	Поле зрения, мм	Класс шероховатости, мкм	Погрешность, %	Примечание
МИИ-4	500	0,32	0,8—0,2	0,04	Микроинтерферометр ГОСТ 9847—79
МИИ-9	500	0,35	0,8—0,2	0,04	То же
МИИ-10	500	0,4	10—0,2	0,04	»
МИИ-12	500	0,25	0,8—0,2	0,04	Микроинтерферометр-профилометр
ПСС-2	75—750	0,36—3,6	40—1,6	4—20 мкм	Микроскоп светового сечения
ПТС-4М	15—55	3—11	320—80	4—20 мкм	Микроскоп теневого сечения
ОРИМ-1	40—600	3—6	60—10	4—20 мкм	Растровый микроскоп
ПКШ-1	—	10	0,6—10	20 мкм	Фотоэлектрический рефлектометр (компаратор)
Микрон-Т	—	1,0	0,02—0,2	5 мкм	Лазерный спектринтерферометр

изображения, а главное возможность его автоматической обработки на ЭВМ по заданной программе. Применение этих приборов позволит автоматизировать контроль внешнего вида. Параметры некоторых приборов этого класса приведены в табл. 19.11.

ТАБЛИЦА 19.11

**ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТЕЛЕВИЗИОННЫХ ДЕФЕКТОСКОПОВ**

Тип	Увеличение	Поле зрения, мм	Число элементов (строк) в растре	Примечание
ТМ-1	200—500	0,1—2	500 лин	Видеоканал ПТУ-43
ОД-10Т	10—200	1—10	500 лин	То же
МТА-1	10—1500	0,1—5	512×512	Автоматическая обработка изображения
ОД-10К	10—100	1—20	500 лин	Пределы сканирования стола координатографа 400×400 мм ²
ВТ-4001	100—1000	0,1—0,5	256×256	Автоматическая обработка изображения
ТВА	10—600	0,1—1,0	512×512	То же

Дальнейшее совершенствование автоматизированных систем обработки изображения (АСОИЗ) связано с применением когерентно-оптической обработки (фильтрации) изображений до

их ввода в ЭВМ для сокращения объема обрабатываемой информации и с использованием микро-ЭВМ. Объективные (инструментальные) методы ОНК могут быть применены также для оценки яркости, блеска и цветности [19.12]. Для этого используются серийные спектрофотометры, колориметры и фотометры (табл. 19.12).

ТАБЛИЦА 19.12

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ
И СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Тип	Измеряемая величина	Пределы измерения, %	Спектральный диапазон, мкм	Погрешность, %	Примечание
ФМПШ-56н	Коэффициенты отражения	10—100	0,36—1,0	10	Двухлучевой фотометр
ФМ-89м	Коэффициент направленного отражения	10—99	0,4—0,8	1	То же
ФМ-58	Измерение коэффициента яркости и блеска	5—100	0,4—0,8	10	Шаровой фотометр
ФО-1	Измерение коэффициента зеркального и диффузного отражения	5—100	—	5	То же
ОФ-10Д	Измерение оптической плотности и блеска покрытий	0,1—4 **	0,6—1,2	5	Портативный денситометр с фотодиодом
ДОН-1	Оптическая плотность при отражении *	0,1—3 **	0,4—0,8	5	Отражательный денситометр с ФЭУ
СФ-26	Спектрофотометрические характеристики	3—100	0,3—1,3	5	Однолучевой спектрофотометр
СФ-18	То же	3—100	0,3—1,3	3	Двухлучевой фотометр

* Оптическая плотность при отражении равна $D_p = -\lg \rho$ (ρ — коэффициент отражения). ** Относительные единицы.

Фотоэлектрические фотометры, измеряющие коэффициенты отражения от объекта (рефлектометры), могут быть использованы для объективной оценки степени шероховатости покрытия, так как имеется хорошая корреляция между отражательной способностью объекта контроля (зеркальной и/или диффузной) и микрогеометрией его поверхности [19.13]. Параметры некоторых рефлектометров были приведены в табл. 19.10.

В ряде случаев с помощью ОНК можно измерять толщину некоторых покрытий (например, используемых при фосфатировании) вследствие их частичной прозрачности в инфракрасных лучах. Измеряя степень ослабления инфракрасных лучей при взаимодействии их с объектом контроля за счет поглощения в ве-

шестве материала покрытия, можно эффективно, бесконтактно и оперативно контролировать толщину этого покрытия. Применение микропроцессора для необходимых несложных вычислений в соответствии с формулой Бугера [$\tau = \exp(-\alpha l)$, где τ — поглощение в слое; l — его толщина; α — коэффициент удельного поглощения] позволяет повысить точность измерений, реализовать линейную шкалу прибора и свести к минимуму вычисления вручную.

19.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ

Образование микропор может быть обусловлено наличием непроводящих участков на поверхности основного металла, например пузырьков водорода, частиц полировальной пасты или плохим обезжириванием, оседанием шлама в процессе электролиза. По размерам поры подразделяются на микропоры (радиус $< 1,5$ нм), макропоры (радиус > 100 нм) и поры промежуточного размера.

Поры могут быть связанными, т. е. доходящими до основного металла, или замкнутыми, могут иметь разнообразную форму. Все это затрудняет получение качественной и количественной характеристики пористости.

Наиболее простыми и распространенными методами измерения пористости являются коррозионные. Они заключаются в том, что испытуемый объект обрабатывают специальным раствором, который, не действуя на металл покрытия, реагирует через поры с металлом основы, образуя хорошо различимые продукты реакции. Полученные таким образом точки коррозии подсчитывают, наблюдая их невооруженным глазом или при увеличении. Продуктами реакции могут быть точки коррозии на поверхности при испытаниях в атмосферных условиях, в камерах влажности или солевого тумана, пузырьки выделяющегося газа при погружении испытуемого образца в раствор и т. п. [19.2].

По ГОСТ 9.302—79 для контроля пористости покрытий используются методы погружения, паст и наложения фильтровальной бумаги.

19.3.1. МЕТОД ПОГРУЖЕНИЯ

Этот метод применим для определения пористости никелевых, хромовых, оловянных и серебряных покрытий на стали, на малогабаритных деталях сложной конфигурации.

При контроле используют следующий раствор:

Состав:

калия гексациано-(III)феррат, г	2
спирт этиловый технический, мл	200
желатин пищевой, г	1—25
кислота серная (2,5 %-ная), мл	10
вода дистиллированная, мл	790
температура раствора, °С	20—35

Раствор должен быть жидким, хорошо смачивать деталь и при застывании покрывать равномерным слоем всю поверхность. Перед контролем детали обезжиривают спиртом или пастой из оксида магния.

Детали, смоченные раствором, выдерживают в течение 5 мин при 18—30 °С, после чего на контролируемой поверхности подсчитывают число синих точек, которое соответствует числу пор.

По результатам подсчета пор находят среднее число пор по формуле $N_{\text{ср}} = N_{\text{общ}}/S$, где $N_{\text{общ}}$ — общее число пор на контролируемой поверхности; S — площадь контролируемой поверхности, см².

Результаты контроля считают удовлетворительными, если среднее число пор не превышает установленного ГОСТ 9.302—79.

19.3.2. МЕТОД ПАСТ

Этот метод применим для определения пористости покрытий на деталях любой конфигурации и любых размеров.

Выбор индикаторных паст и их приготовление, а также технология нанесения и выдержки приведены в ГОСТ 9.302—79.

19.3.3. МЕТОД НАЛОЖЕНИЯ ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ БУМАГИ

Метод применим для определения пористости хромовых, никелевых и оловянных покрытий на деталях, конфигурация которых допускает наложение фильтровальной бумаги. На подготовленную деталь накладывают фильтровальную бумагу, пропитанную соответствующим раствором таким образом, чтобы между поверхностью детали и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. После выдержки в течение определенного времени фильтровальную бумагу с отпечатками пор в виде точек или пятен снимают, промывают струей дистиллированной воды и просушивают на чистом стекле.

Растворы, применяемые для определения пористости покрытий, и режимы испытания приведены в ГОСТ 9.302—79.

19.4. ИСПЫТАНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С ОСНОВНЫМ МЕТАЛЛОМ

Различают качественные и количественные методы измерения прочности сцепления покрытий с основным металлом.

На практике чаще всего применяют качественные методы испытаний, они допускают непосредственное испытание без специальной подготовки образца, однако дают только относительные результаты. Количественные испытания, как правило, требуют придания образцу специальной формы или, по крайней мере, какой-то предварительной обработки детали для снятия напряжений; при количественных испытаниях требуется относительно большая толщина покрытия.

В ГОСТ 9.302—79 оговорены *качественные методы* контроля прочности сцепления покрытий. Метод контроля выбирают в зависимости от вида покрытия (табл. 19.13).

ТАБЛИЦА 19.13

ВЫБОР МЕТОДА КОНТРОЛЯ

Метод контроля	Вид покрытия								
	медное, сплавы Cu—Sn, Cu—Zn	никелевое	никелевое, полученное химиче- ским способом	хромовое	цинковое, кадмиевое, оловянное, сплавы Sn—Bi, Sn—Zn	сплав Sn—Ni	свинцовое, сплав Sn—Pb	серебряное, сплав Ag—Sb, золо- тое, сплавы на основе золота	палладиевое, родниковое
Полирование	+	+	+	+	—	+	—	—	—
Крацевание	+	—	—	—	+	+	+	+	+
Изгиб	+	+	+	+	—	+	—	—	—
Навивка	+	+	+	+	+	—	+	+	+
Нанесение сетки, царапины	+	+	—	—	+	+	+	+	+
Растяжение	+	+	+	—	+	—	+	+	+
Нагрев	+	+	+	—	+	—	+	+	+
Запиловка	—	+	+	+	—	+	—	—	—

Примечание. Знаки «+» и «—» обозначают применяемость и неприменяемость данного метода.

Для метода полирования применяют круги из бязи, фетра и других материалов, пасты — крокусную, хромовую. Поверхность полируют со скоростью 20—30 м/с не менее 15 с. Для метода крацевания используют стальные и латунные щетки (для мягких покрытий) с диаметром проволоки 0,1—0,3 мм при частоте вращения 1500—2800 об/мин. Продолжительность крацевания — не менее 15 с. После полирования и крацевания на контролируемой поверхности не должно быть вздутий и отслаивания покрытия.

При использовании метода изгиба детали с покрытием изгибают под углом 90° в обе стороны. В месте изгиба или излома не должно быть отслаивания покрытия.

При использовании метода навивки проволоку диаметром до 1 мм навивают на стержень утроенного диаметра; диаметром более 1 мм — на проволоку того же диаметра таким образом, чтобы образовалось 10—15 плотно прилегающих друг к другу витков. После контроля не должно наблюдаться отслаивание покрытия.

Метод растяжения применяют для определения прочности сцепления покрытий на пружинах. Пружины диаметром до 1 мм контролируют выпрямлением, диаметром более 1 мм — растяжением на двойную длину. При этом не должно наблюдаться отслаивания покрытий.

При применении метода нагрева детали с покрытием нагревают до температуры, указанной в табл. 19.14, выдерживают при данной температуре в течение 1 ч и охлаждают на воздухе. При этом недопустимо появление вздутий и отслаивания.

ТАБЛИЦА 19.14

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА
ОТ ПРИРОДЫ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА И ПОКРЫТИЯ

Основной металл	Температура нагрева, °С, для покрытий*							
	медного, сплавами Cu—Sn, Cu—Zn	цинкового, кадмиевого	хромового	никелевого, в том числе полученного химическим способом, сплавом Sn—Ni	оловянного, свинцового, сплавами Sn—Bi, Sn—Zn, Sn—Pb	серебряного, сплавами Ag—Sb, Ag—Pb	золотого, сплавами на основе золота	палладиевого, родиевого
Сталь, чугун	200	190	300	250	150	200	200	—
Алюминий и его сплавы	—	—	200	200	150	200	—	—
Медь и ее сплавы	—	190	250	250	150	200	200	200
Цинк и его сплавы	—	—	140	140	—	—	—	—
Титан и его сплавы	—	—	210	210	—	200	—	—
Никель, серебро	—	—	—	—	—	—	—	200

* Во всех случаях допустимые отклонения $\pm 10^\circ\text{C}$.

При использовании метода нанесения сетки на покрытие стальным острием наносят 4—6 параллельных линий глубиной до основного металла на расстоянии 2—3 мм одна от другой и 4—6 параллельных линий, перпендикулярных к ним. На контролируемой поверхности не должно наблюдаться отслаивания.

Все количественные методы испытания основываются в большей или меньшей степени на определении силы, необходимой для отрыва покрытия от его основания или его срезывания. Прочность сцепления выражается частным от деления обрывающей или срезающей силы на площадь сцепления.

Один из методов заключается в осаждении металла на торцовую часть цилиндрического образца и последующем отделении покрытия на разрывной машине. Недостатком метода является

необходимость осаждения толстых покрытий и сложность подготовки устройства к испытанию.

По методу Г. Г. Гугунишвили в основной материал вставляют несколько конических шпилек из одинакового материала. Суженные концы шпилек образуют с поверхностью основного материала единую плоскость, на которую наносят покрытие. Прочность сцепления определяется силой, необходимой для извлечения шпилек из плиты основного материала, и, следовательно, для обрыва покрытия [19.14].

Существуют и другие методы, они подробно описаны в соответствующей литературе [19.2; 19.14].

19.5. ИЗМЕРЕНИЕ ТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ

Твердость покрытий, полученных электролитическим путем, значительно выше твердости металлических покрытий, полученных другими методами. Известно также, что твердость электролитического покрытия в значительной степени зависит от структуры осадка.

Измерение твердости покрытий сопряжено с существенными трудностями, связанными, в частности, с влиянием твердости основного металла, особенно при небольших толщинах покрытия. Наиболее точным и удобным методом измерения твердости является метод статического вдавливания алмазной пирамидки под малыми нагрузками (от 0,02 до 2 Н), или так называемый метод измерения микротвердости. Измерения проводят приборами ПМТ-2, ПМТ-3. Микротвердость определяют путем деления нагрузки P (Н) на условную площадь боковой поверхности F полученного отпечатка: $H = 1,854P/d^2$, где d — длина диагонали отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Для правильного определения микротвердости электролитических покрытий необходимо знать минимальную толщину слоя покрытия, при котором металл основы не будет оказывать искажающего влияния на точность измерения. Это особенно важно, если металл основы мягче металла покрытия. Для этого случая предложены формулы. Минимальная толщина электролитического покрытия l (мкм) равна: $l = (H_1 - H_2) d/420$, где H_1, H_2 — соответственно микротвердости покрытия и основы при диагонали отпечатка 10 мкм (МПа); d — фактическая длина диагонали отпечатка, мкм [19.2].

19.6. ИЗМЕРЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Величина внутренних напряжений в электролитических покрытиях может достигать больших значений, что приводит к их отслаиванию и растрескиванию, увеличению пор и снижению усталостной прочности деталей.

Существует много способов для измерения внутренних напряжений, основанных главным образом на измерении деформаций образца в результате сжатия или растяжения металла при электроосаждении. Для этих целей часто применяют методы деформации гибкого катода. Они подразделяются на методы, при которых изгиб катода определяют в процессе осаждения металла, и методы, в которых величину прогиба определяют после электролиза.

В простейшем случае в качестве катода берут стальную пластину толщиной 0,1—0,2 мм, длиной несколько сантиметров. Верхний конец катода жестко закреплен, а сторона, противоположная аноду, изолирована специальным лаком, стойким в данном электролите. Металл осаждается только на одной стороне катода. Электролиз ведут в электролизере прямоугольного сечения. Положение нижнего края катода фиксируется с помощью окуляра микроскопа по шкале.

Во втором случае испытуемый образец располагают до электролиза на двух опорах и его положение точно фиксируют с помощью микрометра или вертикального оптиметра. Затем на одну сторону образца наносят электролитическое покрытие, и образец под влиянием внутренних напряжений прогибается. Стрелу прогиба определяют при повторном замере образца после электролиза. Обычно в качестве основы берут латунную полированную плоскопараллельную пластину толщиной 0,8—1,0 мм.

В большинстве случаев при измерении деформации катода по стреле прогиба (МПа) можно использовать уравнение

$$\sigma = 4E(h + h_1)^3 / 3l^2 h h_1,$$

где E — модуль упругости, МПа; h и h_1 — толщины основы и покрытия, мм; l — расстояние между опорами (база), мм; f — стрела прогиба, мм.

В случае измерения деформации после смещения конца катода во время электролиза для приближенного расчета величины внутренних напряжений можно использовать уравнение $\sigma = Eh^2j/3h_1l^2$, где E — модуль упругости материала катодной пластины, МПа; j — отклонение конца катода, мм; l — длина участка катода с покрытием, мм [19.2].

19.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Измерение удельного электрического сопротивления гальванических покрытий представляет известную трудность, так как часто приходится иметь дело с очень тонкими слоями. При измерении сопротивлений с помощью постоянного тока покрытие должно быть либо осажденным на непроводящем материале, либо снятым с основного материала. При этом используют специальные измерительные мосты.

Метод с применением вихревых токов позволяет измерять удельную электрическую проводимость тонких диамагнитных и парамагнитных металлических сплавов без непосредственного металлического контакта между образцом и измерительным устройством. Однако при измерении методом вихревых токов необходимо учитывать скин-эффект. Известно, что вследствие скин-эффекта значительно большая часть тока высокой частоты протекает в наружной, близкой к поверхности, части проводника. Если проводник имеет покрытие, то оно полностью или частично принимает на себя функции проводника. Толщину проводящего слоя, на которой плотность тока снижается в 1 раз от плотности тока на поверхности, называют глубиной проникновения. При частоте 1 мГц глубина проникновения составляет (при комнатной температуре), мкм: 67 — для серебра, 70 — для меди, 77 — для золота, 116 — для родия, 203 — для платины, 208 — для хрома.

Для меди при комнатной температуре существует примерно следующая зависимость глубины проникновения от частоты:

Частота, мГц	1	10	100	1000	25 000
Глубина проникновения, мкм	70	20	6	2	0,4

Хорошо электролитически отполированные пробы показывают повышенную электрическую проводимость, тогда как гальванически осажденные металлы с шероховатой поверхностью имеют большое электрическое сопротивление. Поэтому при использовании метода вихревых токов следует различать два случая: 1) глубина проникновения переменного тока высокой частоты меньше толщины покрытия; 2) глубина проникновения больше толщины слоя.

В первом случае можно уверенно судить об удельной электрической проводимости металлического покрытия без необходимости его удаления с основного металла. Во втором случае полученная величина зависит от произведения удельной электрической проводимости на толщину слоя. Следовательно, измерение одной абсолютной величины предполагает известность другой величины. Таким образом, в принципе метод позволяет определить оба параметра.

При измерениях металлического слоя неизвестной толщины и неизвестной электрической проводимости можно получить относительную величину — эквивалентную толщину серебра, которая показывает, какая толщина слоя серебра будет равнозначной образцу в отношении электрической проводимости [19.14].

В качестве прибора можно использовать измеритель удельной электрической проводимости ВЭ-10НЦ (Информативный параметр-фаза входного сигнала. Способ обработки информации — цифро-

вой. Индикация — цифровая в единицах удельной электрической проводимости):

Диапазон измерений МСм/м . . . 1—57
Погрешность измерения, % . . . 1,5

19.8. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

В последние годы в связи с миниатюризацией устройств приборостроения радиоэлектронной и вычислительной техники все большее применение находят специальные методы неразрушающего контроля, такие как рентгенотелевизионный и тепловой. Оба метода можно использовать не только для выявления скрытых дефектов в гальванических покрытиях, их широко применяют в технологии изготовления печатных плат: при контроле геометрии рисунка токопроводящих дорожек, качества на них гальванического покрытия, качества металлизации отверстий печатных плат, разного рода расслоений.

Рентгенотелевизионный метод является одним из наиболее эффективных и оперативных методов неразрушающего контроля. Рентгенотелевизионный микроскоп представляет собой рентгеновский аппарат, рентгеновское излучение которого преобразуется в электрический сигнал и индуцируется с помощью стандартной телевизионной системы. Этого типа приборы обладают высокой разрешающей способностью и контрастной чувствительностью, что дает возможность не только наблюдать контуры внутренней структуры непрозрачных объектов, но и осуществлять геометрические измерения.

Принцип работы рентгенотелевизионных микроскопов состоит в следующем: пучок рентгеновских лучей, создаваемый рентгеновской трубкой, проходя через исследуемый объект, образует его теневое изображение. Это изображение проецируется на фотопроводящую мишень видикона. На мишени происходит преобразование энергии рентгеновского излучения в электрические сигналы, которые после усиления и формирования в телевизионной системе используются для получения увеличенного телевизионного изображения.

Увеличение размеров преобразования осуществляется как путем усиления телевизионного сигнала в системе, так и путем использования рентгеновских трубок с микрофокусным пятном при близком расположении объекта от источника излучения и достаточном удалении мишени рентгеновидикона.

Рентгенотелевизионные микроскопы позволяют, как правило, осуществлять рентгеноскопию и рентгенографию. При рентгеноскопии исследуемые объекты наблюдают на экране телевизионной системы. Рентгенография осуществляется на пленку непосредственно с исследуемого объекта, минуя телевизионный тракт [19.16]. С помощью монитора исследуемая деталь может

перемещаться в трех направлениях и вращаться вокруг оси; при этом не прерывается наблюдение за исследуемым объектом на экране кинескопа. При желании с экрана кинескопа изображение можно сфотографировать с помощью специального приспособления. Ниже приведены технические характеристики приборов [19.15; 19.16]:

	МТР-3и	МТР-7
Разрешающая способность, пар лин/мм	20	100
Контрастная чувствительность, %	1,5	2
Ускоряющее напряжение, кВ	30—150	10—80
Увеличение, крат	15—35	20—500
Максимальная просвечиваемая толщина по алюминию, мм	50	30
То же, по стали, мм	10	
Число координат линейных перемещений объекта	3	3
Число осей, вокруг которых можно поворачивать объект	3	1
Возможность линейных измерений	По двум осям координат	
Угол поворота объекта вокруг оси, град	180	360
Размер грузочного окна, мм	290×400	—

В многослойных печатных платах метод позволяет обнаружить:

- короткое замыкание между дорожками из-за недотравливания или растекания припоя между слоями;
- уменьшение ширины дорожек;
- увеличение ширины дорожек;
- разрывы дорожек;
- неравномерность гальванического покрытия (серебро, ПОС), его отсутствие, дефектность покрытия;
- зависание гальванического покрытия над дорожками;
- отслоение покрытия, дорожек;
- смещение отверстия на контактных площадках.

Метод позволяет контролировать печатные платы с числом слоев до шестнадцати. Рентгенограммы МПП с числом слоев до шести получают лучшего качества при просвечивании более мягким излучением.

Режимы работы прибора при анализе печатных плат с числом слоев до восьми [19.16]:

— рентгеноскопия: $U = 35—50$ кВ; $I_a = 1÷1,5$ А; $I_\phi = 0,5÷÷0,6$ А;

— рентгенография: $U = 25—40$ кВ; $I_a = 1÷1,5$ А; $I_\phi = = 0,4$ А; $t = 1$ мин.

В основе *теплового метода* лежит фиксация изменения инфракрасного (ИК) излучения, вызванная температурным градиентом по поверхности в местах дефекта или другой неоднородности.

Для контроля покрытий применим в основном активный тепловой метод, который заключается в использовании внешнего источника энергии для формирования режимов стационарного и нестационарного нагрева с последующим использованием теплового поля поверхности. При этом предполагается, что различного рода дефекты (трещины, раковины, отслоения, утонения, утол-

щения) исказят тепловое поле и в зоне неоднородности будет зафиксировано повышение или понижение (в зависимости от характера дефекта и способа регистрации теплового потока) температуры по сравнению с заданной. Вероятность обнаружения дефекта зависит от размеров, формы, глубины залегания, от ориентации дефекта по отношению к тепловому потоку.

Исследуют либо одновременный нагрев всей детали (стационарный тепловой режим), либо последовательный (сканирующий) нагрев отдельных участков поверхности (динамический тепловой режим).

Вследствие выравнивания температуры отдельных точек поверхности объекта зоны неоднородности (горячие или холодные точки) малых размеров не будут выделяться на фоне равномерно разогретого тела и многие дефекты при стационарном тепловом режиме не будут выявлены. При стационарном методе внешнее тепловое воздействие прикладывается к одной стороне детали, а контроль теплового поля фиксируется по инфракрасному излучению с противоположной нагреву стороны. Это применимо для контроля изделий плоской формы.

Более информативен, универсален, обладает большими возможностями динамический тепловой режим, при котором нагрев объекта осуществляется локальным источником тепла, перемещающимся по заданной программе. В качестве локальных источников тепла могут быть использованы, например, оптические квантовые генераторы или ИК-излучатели. При применении пассивных методов теплового контроля ИК-система не изменяет теплового состояния контролируемого объекта, а только воспринимает его собственное тепловое излучение.

Тепловой контроль по регистрации ИК-излучения исследуемого объекта нашел широкое применение при контроле многослойных печатных плат [19.17—19.20]. Контролируется как поверхность проводников и металлизированных отверстий — конфигурация, утонение, расслоение, надрывы, дефекты покрытия, так и наличие в слое короткого замыкания. Наиболее четкие термограммы при выявлении дефектов этого типа наблюдаются при нагреве проводников короткими импульсами тока силой 0,7—5 А (в зависимости от сечения проводников) и длительностью 10 мс. Увеличение температуры сравнивается с эталоном.

Другой перспективной областью применения ИК-метода является контроль качества сцепления гальванического покрытия с основой [19.21]. Так, в случае никелевого покрытия толщиной 25,4 мкм на стали дефектные участки имеют температуру на 2 °C выше температуры качественного соединения.

В тех местах, где сцепление хуже, температура поверхности постепенно повышается. Превышение достигает 10 °C.

При использовании активного метода теплового контроля имеется возможность обнаруживать дефекты типа нарушений

сплошности площадью 1 см² в металлических изделиях при глубине до 10 мм.

Для проведения теплового контроля описанных видов перспективно использование тепловизоров. Тепловизор дает картину теплового поля в широком угле обзора и воспроизводит ее на тепловом экране.

Основные технические характеристики современных приборов представлены в табл. 19.15 и 19.16 [19.20; 19.22—19.24].

ТАБЛИЦА 19.15

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОВИЗОРОВ

Характеристика	ТВ-03	АТП-44	Радуга-МТ	ИФ-10ТВМ	Электрон
Пороговая чувствительность на уровне 25 °С	0,2	0,2	0,2	0,5	0,3
Поле обзора, град.	4,5×4 (7,2×7,2)	16×16	17,5×20	7×9	—
Быстродействие, кадр/с	16	2,5	25	12	18
Число линий разложения изображения	100	256	132	75	128
Число элементов в линии	—	—	140	—	128
Диапазон расстояний до объекта, м	2,5—∞ (0,8—∞)	0,5—∞	0,4—∞	—	—
Диапазон измеряемых температур, °С	20—200	—	25—200	30—200	20—200
Угловое разрешение, угл. мн.	4	—	7	3	—
Время непрерывной работы, ч	4	2	4	—	—
Возможность абсолютного измерения температур	—	Да	Да	—	—
Тип индикатора	ЭЛТ	ЭЛТ	ЭЛТ	—	—
Наличие изотерм	Да	Да	Да	—	—
Цветовая индикация	Нет	Да	Да	—	—
Угол наклона камеры, град	+10+—20	—	±15	—	—
Угол поворота по азимуту, град.	360	—	360	—	—

Например, тепловизор «Радуга АТ» позволяет визуально наблюдать в условиях цветных изотерм (10 цветов) тепловое изображение изделия, отсчитывать значение температуры в выбранном диапазоне температур в точке, отмеченной положением маркера (для поверхностей с $\varepsilon = 0,95$), проводить запоминание тепловой картины в линиях изотерм на время до выключения прибора из сети, запоминание и воспроизведение термограмм в части кадра и получения на том же экране в другой части кадра

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОВИЗОРОВ ФИРМЫ AGA

Характеристика	AGA-750	AGA-720	AGA-782
Пороговая чувствительность на уровне 25 °С	0,2	0,1	0,1
Поле обзора, угл. град	20×20	12×12	3,5×3,5
Быстродействие, кадр/с	25	25	25
Диапазон расстояний до объекта, м	0,5—∞	0,7—∞	3,3—∞
Диапазон измеряемых температур, °С	—20...+900	—20...+200	—20...+900
Угловое разрешение, угл. мин.	3,4	1,9	0,5

теплового изображения в реальном масштабе времени. Прибор позволяет проводить сравнение термограмм без их фотографирования.

Результаты измерения индицируются на цифровом табло лицевой панели. Во всех описанных выше приборах в качестве преобразователей применяется охлаждаемый жидким азотом фотоэлектрический приемник из антимолибдита индия. Приемник воспринимает излучение в полосе длин волн 2,0—5,7 мкм.

Приборы обеспечивают практически безынерционные измерения и не требуют контакта с контролируемым объектом. Для определения температуры контролируемый объект достаточно ввести в поле зрения прибора.

В случае контроля гальванических покрытий можно пренебречь изменением значения коэффициента излучения по поверхности исследуемого объекта, т. е. считать, что для данного покрытия значения ϵ близки и не сказываются на результатах контроля.

19.9. МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

[19.25—19.29]

19.9.1. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Скорость коррозии зависит от влажности воздуха, длительности увлажнения поверхности, температуры воздуха и состава атмосферы (загрязненность воздуха газами, парами кислот, частицами солей).

ГОСТ 15150—69 устанавливает условия эксплуатации металлических и неметаллических неорганических покрытий (легкие, средние, жесткие, очень жесткие) в зависимости от загрязнения воздуха коррозионно-активными агентами, от макроклимати-

ческого района, устанавливаемого ГОСТ 16350—80, а также категорий размещения изделий. Основные коррозионно-активные агенты, ускоряющие коррозию металлов и покрытий, — сернистый газ и хлориды, содержание которых в зависимости от типа атмосферы (промышленная, сельская, морская) может колебаться от 4 до 200 и от 0,3 до 2000 мг/(м³·сут) соответственно.

ГОСТ 9.039—74 устанавливает факторы, параметры коррозионной агрессивности атмосферы, методы их определения, а также значения параметров на территории СССР. Коррозионную агрессивность атмосферы, загрязненной сернистым газом или/и хлоридами, оценивают на основании расчета коррозионных потерь по ГОСТ 9.040—74, которые являются характеристикой коррозионной агрессивности атмосферы для данного металла или сплава.

19.9.2. НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Учитывая сложность коррозионных процессов, протекающих на металлах и металлических покрытиях, и зависимость их от многих факторов, принято считать, что наиболее достоверные данные о коррозионном поведении металлов в атмосфере могут быть получены только в естественных (природных) условиях.

В нашей стране первые климатические станции отдельных ведомств появились в 30-х годах, а в 1946 г. была начата организация сети коррозионных станций в системе Института физической химии АН СССР. В настоящее время в системе ИФХ действуют коррозионные станции в Москве в условиях промышленной атмосферы, в Звенигороде в условиях сельской местности, а также на берегу Баренцева моря (бухта Дальние Зеленцы) и в Батуми в условиях морского климата.

На станциях имеются открытые площадки, на которых устанавливают стенды с образцами и жалюзийные будки, исключающие непосредственное попадание на образцы атмосферных осадков. На станциях регулярно проводят учет и анализ метеорологических факторов (температура, влажность и др.).

В последние годы ряд ведомств проводит испытания материалов на плавучих коррозионных станциях — научно-исследовательских судах, курсирующих в различных климатических зонах земного шара.

Опыт работы коррозионных станций ИФХ показал, что для получения полной характеристики коррозионного поведения покрытия (металла) срок испытаний должен быть 3, 5 и даже 10 лет. ГОСТ 9.909—86 установлен минимальный срок натурных испытаний образцов с покрытиями — 2 года. Указанный стандарт устанавливает методы испытаний на общую, контактную, щелевую коррозию и коррозию под напряжением; требования к образцам для испытаний и способы оценки результатов испытаний.

19.9.3. УСКОРЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

При ускоренных испытаниях в камерах не удастся полностью воспроизвести весь комплекс внешних условий, определяющих скорость атмосферной коррозии. Кроме того, при ускоренных испытаниях в камерах на металлах и покрытиях часто возникают фазовые слои продуктов коррозии, по своим физико-химическим свойствам отличающиеся от подобных слоев, образующихся в природных условиях. Поэтому для большинства металлов и покрытий нет четкой корреляции между ускоренными и натурными испытаниями. Тем не менее высокие темпы развития техники требуют хотя бы приближенной, но более быстрой оценки коррозионного поведения и срока службы материалов в различных условиях эксплуатации. Поэтому наряду с натурными испытаниями проводят ускоренные испытания и на основе сопоставления обобщенных результатов делают попытки разработки научно-обоснованных методов ускоренных испытаний и научного прогнозирования коррозии металлов.

ГОСТ 9.308—73 устанавливает методы исследовательских ускоренных испытаний на атмосферную коррозию для получения сравнительных данных по коррозионной стойкости и защитной способности покрытий (испытания при повышенных значениях относительной влажности и температуры без конденсации и с конденсацией влаги, испытания при повышенных значениях относительной влажности, температуры и воздействии сернистого газа без конденсации и с конденсацией влаги, испытания при воздействии солевого тумана и при переменном погружении в электролит).

Методы предназначены для:

- испытаний покрытий одного вида, различающихся по технологии получения, видам дополнительной обработки, толщине и т. д.;

- получения сравнительных данных о коррозионной стойкости и защитной способности вновь разрабатываемых покрытий; при этом параллельно должны испытываться известные покрытия, аналогичные по назначению и коррозионному поведению.

Стандарт предусматривает выбор метода испытаний в зависимости от загрязненности атмосферы коррозионно-активными агентами и условий размещения, в которых предполагается использование покрытия на изделиях, устанавливает требования к образцам, оборудованию для проведения испытаний; критерий оценки коррозионной стойкости и защитной способности покрытий.

Метод ускоренных испытаний в солевом тумане в последние годы получил большое распространение и имеет ряд разновидностей. В частности, состав коррозионной среды в разных руководствах различен.

По ГОСТ 9.308—73 солевой туман образуется распылением 3 %-ного раствора хлорида натрия при температуре 300 К; по международному стандарту ИСО 3769—76 (АСС-испытание) распылением 5 %-ного раствора хлорида натрия с добавкой ледяной

укусной кислоты до $pH = 3,1 \div 3,3$ при температуре 308 К. Оба эти метода универсальны и используются при испытаниях всех видов покрытий.

Для испытаний защитно-декоративных покрытий никель—хром и медь—никель—хром международным стандартом ИСО 1456—74 регламентирован метод ускоренных испытаний покрытий распылением 5 %-ного раствора хлорида натрия с добавкой 0,3 г/л хлорида меди и уксусной кислоты до $pH = 3,2$ при 323 К (метод КАСС). Тем же стандартом предусмотрен метод испытаний многослойных защитно-декоративных покрытий с помощью агрессивных паст (метод КОРОДКОТ), регламентированный также стандартом США ASTM B 380—61T. По этому методу на поверхность покрытия наносят коррозионноактивную пасту, состоящую из смеси каолина, нитрита меди, хлорида железа и хлорида аммония, после чего образцы помещают в камеру с относительной влажностью 94—98 % при температуре 38—40 °C на 20 ч. Продукты коррозии стали красно-коричневого цвета отчетливо видны на фоне белой пасты.

Для покрытий сплавами золота корпусов наручных часов, подвергающихся при эксплуатации воздействию человеческого пота, Международным стандартом ИСО 3160/2—1982 предусмотрены методы испытаний в уксуснокислой, серусодержащей средах и среде искусственного пота.

В основу электрохимического метода определения защитных свойств гальванических покрытий, разработанного сотрудниками ИФХ АН СССР, положена следующая идея: если в покрытии, отличающемся по своему электрохимическому потенциалу от потенциала основы, имеются заполненные электролитом поры, через которые они замыкаются, то они должны испытывать электрохимическое влияние. Сравнивая потенциал системы с потенциалами отдельных металлов, можно судить о характере поляризации и пористости системы. В качестве коррозионной среды обычно используют 3 %-ный раствор хлорида натрия. Для количественной оценки защитной способности покрытий определяют суммарный ток коррозионных элементов, действующих на поверхность покрытий. Для этого потенциостатически снимают катодную поляризационную кривую от потенциалов покрытия до потенциала основы и на ней откладывают потенциал системы при разных толщинах покрытия. Опуская перпендикуляр из этих точек до пересечения с осью абсцисс, определяют суммарный ток коррозионных элементов системы в зависимости от толщины покрытия, который характеризует пористость и защитные свойства системы основной металл—покрытие.

19.9.4. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Важным вопросом при проведении ускоренных и натурных испытаний покрытий является выбор метода оценки коррозии покрытия и основного металла.

В соответствии с ГОСТ 9.909—86 и ГОСТ 308—85 критериями оценки коррозионной стойкости и защитной способности могут быть: внешний вид покрытий, время до появления первого очага коррозии покрытия или основного металла, изменение массы образца, изменение электрических, оптических, механических свойств и др. Критерии оценки выбирают в зависимости от требований, предъявляемых к покрытию, цели испытаний; оценку результатов производят в соответствии с выбранными критериями: визуально, по изменению массы, изменению электрических свойств и т. д.

При визуальном способе оценки коррозионную стойкость и защитную способность определяют: при точечном поражении — по величине частотного показателя коррозии; при коррозионном поражении пятнами, вздутиями — по величине показателя, характеризующего отношение пораженной поверхности к оцениваемой поверхности образца, в процентах.

Для определения частотного показателя коррозии на образец (поверхностью не менее 50 см²) накладывают пластину из прозрачного материала с нанесенной на нее сеткой, которая делит поверхность на квадраты размером 5×5 мм. Частотный показатель C в процентах вычисляют по формуле $C = n \cdot 100/m$, где n — число квадратов, имеющих один и более коррозионных очагов; m — общее число квадратов.

Оценку результатов коррозионных испытаний по изменению массы производят по формуле $K = P/TS$, где K — скорость коррозии, г/(м²·год); P — коррозионные потери на образце, г; S — поверхность образца, м²; T — время испытаний, год.

Результаты испытаний могут оцениваться с учетом состава продуктов коррозии, определяемых химическим анализом. Величину коррозионного поражения основного металла или покрытия K в граммах на 1 см² вычисляют по формуле $K = cV/S$, где c — концентрация ионов определяемого металла в анализируемом растворе, г/см³; V — объем анализируемого раствора, см³; S — величина анализируемой поверхности, см².

При оценке величины коррозии по изменению оптических и электрических свойств определяют изменение коэффициента отражения поверхности образцов, удельного электрического сопротивления или переходного сопротивления покрытий.

Наибольшее распространение для оценки коррозии металлических покрытий получил визуальный способ, который непрерывно совершенствуется.

В разное время Американским обществом материалов и Американским обществом по гальванопокрытиям предлагались количественные оценки по шести-, десятибалльной системам в зависимости от процента поражения поверхности ржавчиной, пятнами, вздутиями. При этом для исключения субъективного фактора при оценке площади коррозионного поражения предлагаются фотографии или схематические карты с очагами коррозии.

Международным стандартом ИСО 1462—78 (А) установлен метод оценки качества металлических покрытий после ускоренных коррозионных испытаний, в котором во внимание принимается только коррозия основного металла, дается десятибалльная оценка в зависимости от частотного показателя коррозии основного металла и приведены фотографии коррозионных поражений образцов, соответствующих баллам от 7 до 0. Между тем коррозия основного металла допустима не для всех изделий; так, в случае изделий ювелирной, часовой и других отраслей промышленности она приведет к потере декоративных свойств покрытий, а в случае деталей электрических контактов коррозия основного металла может привести к повышению переходного сопротивления и отказу изделия.

Виды и степень коррозионного поражения покрытий также могут оказывать влияние на работоспособность изделия (например, попадание сыпучих продуктов коррозии цинка или кадмия в движущиеся механизмы и потемнение серебра в слаботочных контактных системах). Поэтому перед проведением коррозионных испытаний необходимо выбрать критерий оценки результатов испытаний с учетом требований, предъявляемых к покрытиям при эксплуатации изделий. Допустимые изменения внешнего вида покрытий и других его свойств после испытаний следует оговаривать в отраслевой нормативно-технической документации.

Помимо коррозионных испытаний покрытий на образцах, в ряде случаев целесообразно проводить испытания покрытий на макетах изделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 19.1. Богородницкий А. А., Капитонов А. А., Мельников А. А. // Измерения, контроль, автоматизация. 1982. Вып. I (41). С. 9—13.
- 19.2. Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Методы испытаний электролитических покрытий. Л.: Машинностроение, 1977. 27 с.
- 19.3. Инженерная гальванотехника в приборостроении. М.: Машиностроение, 1977. 417 с.
- 19.4. Румянцев С. В., Шталь А. С., Гольцев В. А. Справочник по радиационным методам НК. М.: Энергоатомиздат, 1982. 240 с.
- 19.5. Ермолаев Б. И. Обратное рассеяние β -излучения и его использование в контрольно-измерительной аппаратуре. М.: ВИНТИИ. 1958. 54 с.
- 19.6. Крейкдлин И. И., Новиков В. С., Правиков А. А. // Радиационная техника. М.: Атомиздат, 1976. Вып. 13. С. 100—108.
- 19.7. Крейкдлин И. И., Новиков В. С., Правиков А. А. // Радиационная техника. М.: Атомиздат. 1976. Вып. 13. 109—119.
- 19.8. Хамелин Д. Д. // Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 10. С. 1231—1233.
- 19.9. Капитонов А. А., Чернышев И. И. // Автоматизация и механизация контрольно-наладочных процессов в приборостроительной и электротехнической промышленности. Лит. ССР: Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции. Вильнюс, 1979. С. 65—67.
- 19.10. Ландсберг Г. С. Оптика. М.: Наука, 1982. 520 с.
- 19.11. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий: Справочник. В 2 т. / Под ред. В. В. Клюева. М.: Машиностроение, 1976. Т. I. 391 с.
- 19.12. Справочная книга по светотехнике / Под ред. Ю. Б. Айзенберга. М.: Энергоатомиздат, 1983. 472 с.

- 19.13. *Кучин А. А., Обрадович К. А.* Оптические приборы для измерения шероховатости поверхности. Л.: Машиностроение, 1982. 197 с.
- 19.14. Справочное руководство по гальванотехнике Ч. 3.: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1972. 423 с.
- 19.15. Рентгенотелевизионный микроскоп МТР-7.//Электронная промышленность. 1982. № 10—11. С. 112.
- 19.16. Неразрушающий контроль элементов и узлов радиоэлектронной аппаратуры/*Бердичевский Б. Е., Дубицкий Л. Г., Сушинцев Г. М., Агеев А. П.* М.: Советское радио. 1976. 294 с.
- 19.17. Jones R. W., White L. M.//Material Evaluation. 1969. V. 27. P. 37.
- 19.18. Parrey N. C. I. Trans. Inst. Metal Finish. 1969. V. 47, № 3. P. 116.
- 19.19. *Вятчи Л. А., Скобелякин В. М.*//Дефектоскопия. 1970. № 5.
- 19.20. *Жуков А. Г., Горюнов А. Н., Кальфа А. А.* Тепловизионные приборы и их применение. М.: Радио и связь. 1983.
- 19.21. Malin T. H.//Iron Age. 1965. V. 27. P. 140—142.
- 19.22. *Жуков А. Г.*//Электронная промышленность. 1982. № 3. С. 50.
- 19.23. *Жуков А. Г., Тихомирова Т. А.*//Электронная промышленность. 1981. № 3. С. 51.
- 19.24. *Куртеев Н. Д., Инин Ю. С., Хахин В. И., Смирнов А. С.*//Тезисы докладов на Всесоюзной конференции «Тепловизионная медицинская аппаратура и практика ее применения». Л.: ГОИ, 1982. 427 с.
- 19.25. *Акимов Г. В.* Теория и методы исследования коррозии металлов М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 268 с.
- 19.26. *Розенфельд И. Л.* Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 372 с.
- 19.27. *Берукиштис Г. К., Кларк Г. Б.* Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. М.: Наука, 1971. 159 с.
- 19.28. *Томашов Н. Д.* Теория коррозии и защиты. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
- 19.29. Новые методы исследования коррозии металлов. М.: Наука, 1973. 219 с.

20

ОБОРУДОВАНИЕ И ОСНАСТКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

20.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Механизация гальванических процессов позволяет значительно улучшить условия труда рабочих-гальваников.

Применение средств механизации и автоматизации в гальванических цехах приводит к значительному снижению трудоемкости работ по нанесению покрытий и резкому повышению производительности труда, а также значительному улучшению качества гальванических покрытий.

Для нанесения гальванических покрытий ранее как за рубежом, так и в нашей стране применяли автоматические линии фирм «Стивенс» (США), «Ридель» (ФРГ), «Гальванотехник» (ГДР), ЗИЛ (Москва) и др.

Эти автоматические линии с жестким циклом однопроцессные в основном использовали в крупносерийном производстве. В на-

стоящее время широко применяют автооператорные линии с жестким единичным циклом с программным управлением. К автоматическим линиям этого типа относятся линии фирмы «Шеринг» (ФРГ), ЦКБ ОГ (г. Тамбов) и др. Эти линии используются в основном в мелкосерийном производстве.

Автоматические линии оснащаются приборами контроля, управления и регулирования процессов осаждения металлов, управления источниками тока, выпрямителями и др. Решение этих задач осуществляется применением управляющих ЭВМ. К настоящему времени разработаны и используются в промышленности на многих предприятиях страны АСУТП электролитических покрытий.

Расчеты показывают, что при реализации АСУТП электролитических покрытий экономический эффект составляет 60—70 тыс. руб. в год.

20.2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ ОПЕРАЦИЙ

20.2.1. УСТАНОВКИ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

Для шлифовально-полировальных операций, применяемых при необходимости сглаживания поверхности и удаления царапин, забоин и подобных дефектов, обычно используют двусторонние полировальные станки моделей 3853 или 3А-852 производства завода шлифовальных станков (г. Дербент). Ниже приведены их технические характеристики:

	Модель 3853	Модель 3А-852
Частота вращения шпинделя, об/мин	1400—5000	1450—2850
Мощность электродвигателя, кВт	1,7—2,2	0,8—1
Расстояние между внутренними сторонами кругов, мм	1250	450
Габаритные размеры станка в плане, мм	1400×600	600×300
Расстояние от пола до оси шпинделя, мм	600—1000	220—1000

Для обработки поверхности деталей абразивными материалами применяют гидроабразивные установки различных типов, в которых пульпа из воды с абразивом подается под давлением 390—490 кПа.

Более эффективным средством абразивной обработки является так называемое вибрационное галтование. Схема установки для вибрационного галтования деталей показана на рис. 20.1.

Для финишной обработки мелких деталей используют установки

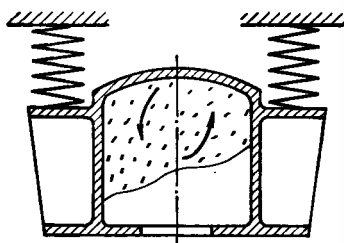


Рис. 20.1. Схема установки для вибрационного галтования деталей

подводного полирования и сухой глянцовки в барабанах. Установка состоит из ванны с мыльным раствором и двух барабанов с двумя или тремя отсеками в каждом. Нижний барабан, имеющий перфорированные грани, вращается в мыльной воде, верхний барабан герметичен. Подъем и опускание барабанов осуществляются с помощью ручной лебедки.

Техническая характеристика установки подводного полирования типа 10—12а:

Частота вращения, об/мин	30
Продолжительность обработки в барабане, мин:	
верхнем	4—20
нижнем	2—8
Масса деталей, загружаемых в барабан, кг	10—20
Потребляемая мощность, кВт	1,5
Габаритные размеры, мм	1600×1000×2100

20.2.2. УСТАНОВКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

С целью очистки поверхности деталей от различных жировых загрязнений в парах негорючих растворителей (фреон, трихлорэтилен и др.) применяют различного вида установки, в кото-

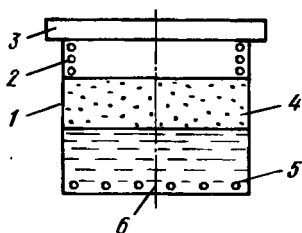


Рис. 20.2. Схема установки для обезжиривания в парах растворителей:

1 — корпус; 2 — змеевик с холодной водой; 3 — вентиляция; 4 — зона паров растворителя; 5 — нагреватель; 6 — кипящий растворитель

рых пары кипящего растворителя, конденсируясь на холодных деталях, смывают загрязнения. Когда детали прогреваются, конденсация прекращается и детали, проходя зону пара, попадают в пространство над паром, где тонкая пленка растворителя испаряется и детали выгружаются чистыми и сухими. Схема установки показана на рис. 20.2.

Для обезжиривания деталей в щелочных растворах рекомендуются полуавтоматические моечно-сушильные установки типа УПН-2М, в которых можно промывать детали после меха-

нической обработки в количестве до 80 кг/ч. Габаритные размеры установки 1150×700×1360 мм.

20.3. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ

Для нанесения покрытий в гальванических цехах применяют немеханизированные ванны, колокольные и барабанные ванны, полуавтоматические установки и автоматические линии.

Выбор соответствующего типа оборудования зависит от технологического процесса и от объема и характера производства. Непременным условием, определяющим выбор типа оборудования, является его технико-экономическая эффективность.

20.3.1. НЕМЕХАНИЗИРОВАННЫЕ ВАННЫ

Немеханизированные ванны изготовляют из листовой стали толщиной 4—6 мм. В качестве защиты стальных стенок от агрессивного воздействия электролитов применяют футеровку неметаллами (винипласт, пластикат по рецептуре Р-57-40 и др.). Размер ванны устанавливают, исходя из габаритов деталей, требуемой производительности и возможности обслуживания рабочими.

Ванны модели Н90-Н102 предназначены для подготовки поверхности и нанесения гальванических и химических покрытий на металлы и их сплавы по прогрессивным и широко распространенным в промышленности технологическим процессам.

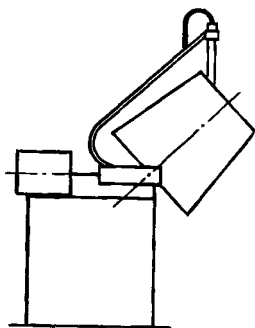


Рис. 20.3. Колокольная ванна наливного типа

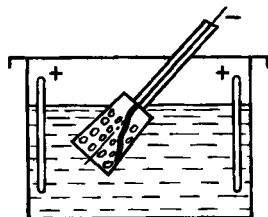


Рис. 20.4. Колокольная ванна погружного типа

20.3.2. ВАННЫ КОЛОКОЛЬНОГО И БАРАБАННОГО ТИПОВ

Покрывание мелких деталей целесообразно производить с вращением в ваннах колокольного или барабанного типа.

Колокольная ванна наливного типа приведена на рис. 20.3. Такие колокольные ванны удобны при покрытии небольших партий мелких деталей. Детали помещают в колокол, и при его вращении они перекатываются, касаясь контактов, закрепленных в днище колокола. Анод вводят в электролит через открытую часть колокола. Более производительны колокольные ванны погружного типа (рис. 20.4). Такая ванна представляет собой емкость, на одном из бортов которой шарнирно закреплен перфорированный колокол с приводом вращения. Ванна оснащена вентиляционными кожухами для отсоса вредных испарений и лотками для загрузки и выгрузки изделий из колокола.

Ванна футерована пластикатом, колокол винипластовый, элементы конструкции, соприкасающиеся с электролитом, выполнены из титана или стали типа 18-8 с титаном в зависимости от вида гальванопокрытия. Технические данные колокольной ванны:

Объем колокола, л	40
Загрузка колокола:	
по объему, л	10
по массе, кг	15

Диаметр перфорации колокола, мм	3
Число оборотов колокола в мин	8—10
Объем ванны, л	370
Внутренние размеры ванны (длина×ширина×высота), мм	1000×750×630
Мощность электродвигателя привода колокола, Вт	80
Габаритные размеры установки (длина×ширина×высота), мм	1770×1180×1285
Масса (без раствора), кг	260

В ваннах колокольного типа площадь поверхности анодов настолько велика, что обеспечивает стабильность состава электролита, активное состояние анодной поверхности и, следовательно, возможность пропускания значительного тока, что в свою очередь позволяет вести процесс покрытия при достаточно большой катодной плотности тока.

Для гальванических покрытий мелких деталей удобно применять переносные барабаны, которые навешивают на катодную штангу стационарной ванны вместе с подвесками других деталей. Вращение барабана осуществляется с помощью двигателя постоянного тока, питаемого от источника тока гальванической ванны.

Переносной барабан типа БП имеет следующую техническую характеристику:

Объем барабана, л	2,8
Загрузка деталей в барабане:	
по объему, л	1
по массе, кг	2,8
Внутренние размеры барабана, мм:	
длина	250
диаметр	150
Частота вращения, об/мин	9,5
Сила тока, А	40
Напряжение, В	6—12
Габаритные размеры, мм	358×180×440
Масса, кг	8,1

20.3.3. ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ

Полуавтоматические установки представляют собой комплект, состоящий из ванны для подготовительных операций, ванн промывки и гальванических ванн, расположенных в соответствии с последовательностью технологических операций. Подвески с деталями или барабаны перемещаются с помощью тельфера или других механизмов. Регулирование всех параметров гальванического процесса, включая и время выдержки, осуществляется непосредственно рабочим. В настоящее время полуавтоматические установки применяют очень редко, так как они не решают задач механизации в целом.

20.3.4. АВТОМАТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Автоматические линии электрохимических и химических покрытий бывают с жестким и нежестким единичным циклом.

Автоматические линии в жестком единичном цикле

Для линий этого типа характерны автоматические кареточные овалы. Они состоят из ряда ванн, установленных по овалу в порядке выполнения операции технологического процесса. Вертикальное перемещение кареток производится общей подъемной рамой, горизонтальное — толкающими штангами механизма перемещения. Привод линии — гидравлический. Линии оснащены устройствами автоматического регулирования температуры, фильтрации электролитов, очистки зеркала раствора.

Ванны, в которых время выдержки меньше ритма выдачи подвесок, оборудованы механизмами укороченной выдержки.

Управление линиями осуществляется с пульта, расположенного вне зоны загрузки-выгрузки подвесок. Линии могут снабжаться специальными механизмами для перегрузки подвесок на общий цеховой конвейер. Линии komponуются из типовых узлов, ванн и командоаппаратов.

Технические данные овалов линий различных типоразмеров, модель КОП:

Модель КОП	400×900 2×450	600×900 2×450	600×1100 2×450
Производительность линий, м ³ /ч	30	80	22,5
Толщина покрытий, мкм	15—18	10	10—20
Ритм выдачи подвесок, мин	1—2,5	0,9	1,8
Габаритные размеры, подвесок, мм:			
длина	400	600	600
ширина	100	150	150
высота	900	900	1100
Поверхность деталей, загружаемых на подвеску, м ²	0,5	1,2	0,6
Скорость горизонтального перемещения, м/мин	8,15	6,3—5,2	9,6
Скорость вертикального перемещения, м/мин	8,4	4,8—6,35	6
Рабочее давление пара, МПа	3	3	3
Рабочее давление масла в гидросистеме, МПа		450	470
Расход сжатого воздуха, м ³	59,5	9	44,2
Расход воды, м ³ /ч	22,8	8	4,9
Установленная мощность электродвигателей, кВт	20,6	16,3	47,7
Вид покрытий	Цинкование	Покрытие сплавом АСП-1	Меднение и никелирование
Габаритные размеры линий, мм:			
длина	13 900	18 930	25 800
ширина	6 830	6 500	6 100
высота	4 295	4 000	4 550
Масса (без растворов), кг	18 275	21 800	36 000

Широкое применение в промышленности находит кареточная линия АГ-37, предназначенная для цинкования или кадмирования деталей на подвесках. В автоматических линиях АГ-37 подъем и опускание подвесок с обрабатываемыми деталями осуществляется механизмами подъема, расположенными внутри станины; горизонтальное — грейферными линейками по направляющим. Конструкция линии (агрегатная) состоит из унифицированных узлов, ванн и блоков системы управления.

Технические данные автоматической линии АГ-37:

Производительность линии, м ² /ч	40—50
Толщина покрытий, мкм	До 20
Ритм выдачи подвесок, мин	1—4
Габаритные размеры подвесок, мм:	
длина	900
ширина	200
высота	600
Поверхность деталей, загружаемых на подвеску, м ²	0,4
Скорость горизонтального перемещения, м/мин	5
То же, вертикального перемещения, м/мин	9
Габаритные размеры линии, мм:	
длина	12000
ширина	5 500
высота	2 500
Масса линии без электролита, кг	8 000

Линии с жестким единичным циклом относятся к классу перенастраиваемых, их технологическая гибкость незначительна и они предназначены для работы в условиях, характеризующихся стабильными видами и толщиной покрытий, т. е. в условиях массового производства.

Автоматические линии с нежестким единичным циклом

В промышленности применяются операторные многопроцессные линии с нежестким циклом, которые можно легко перенастраивать для нанесения других видов покрытий при изменении условий производства.

В автоматических линиях с нежестким единичным циклом обрабатываемые детали транспортируются автооператорами, а последовательность технологических операций задается программой, вносимой в командоаппарат или ЭВМ.

Автоматические операторные линии различаются размерами ванн, расположением направляющих для перемещения автооператоров относительно ванн и грузоподъемностью автооператоров. Грузоподъемность автооператоров определяет вид линий.

Тельферные и порталные линии с грузоподъемностью автооператоров 200—450 кг применяются в машиностроении, а консольные автооператорные с грузоподъемностью 50—200 кг — в приборостроении и радиотехнической промышленности.

В автоматических линиях с нежестким единичным циклом перенастройка на другие виды покрытий осуществляется проще, чем

в линиях с жестким единичным циклом. В этих линиях механизмы горизонтального и вертикального перемещений обрабатываемых деталей (подвесок или барабанов) совмещены в одном автооператоре, передвигающемся по направляющим вдоль технологического ряда ванн.

Автооператоры переносят подвески или барабаны с обрабатываемыми деталями по рабочим позициям в соответствии с последовательностью операций, заданных технологическим процессом. Каждый автооператор выполняет два движения: горизонтальное — вдоль ряда рабочих позиций и вертикальное — подъем и опускание консоли. Процесс управления движениями автооператоров заключается в последовательном включении и выключении соответствующих электродвигателей.

Команды на включение и выключение электродвигателей выдает система управления определенного уровня, а сигналы обратной связи для остановки автооператоров в центре рабочей позиции поступают от датчиков положения. В начале и конце линии устанавливают двухпозиционные механизмы загрузки-разгрузки. Перемещение подвесок с первой во вторую позицию осуществляется транспортером с механическим приводом и ручным управлением.

Разработано и внедрено большое количество автоматических операторных линий с тельферными автооператорами (АТ), перемещающимися по монорельсу, прикрепленному к перекрытию цеха, и порталными автооператорами (АП), перемещающимися по рельсам, уложенным вдоль ванн. Линии komponуются из типовых унифицированных и агрегатированных узлов: ванн, сушильных камер, секций металлоконструкций, автооператоров, площадок обслуживания и командоаппаратов.

Схемы управления командоаппаратов построены на бесконтактных логических и диодно-тиристорных элементах. Предусмотрено автоматическое и ручное управление линиями.

Автоматические линии снабжены устройствами контроля и автоматического регулирования температуры и сигнализаторами уровня растворов. Предусмотрено автоматическое включение воздуха на барботаж и душевых устройств в ваннах холодной промывки во время подъема подвески. Сушат изделия в сушильной камере нагретым воздухом на подвесках или насыпью. Загрузка и разгрузка подвесок производятся вручную с одного конца линии. Расположение ванн в линиях — прямолинейное (однорядное или двухрядное).

При двухрядном расположении ванн линии оборудованы специальными механизированными тележками для переброски подвесок из ряда в ряд. Технические данные автоматических линий с тельферным автооператором (модель АТ) и с порталным автооператором (модель АП) приведены в табл. 20.1 и 20.2 соответственно.

ТАБЛИЦА 20.1

**ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ АВТОМАТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ
РАЗЛИЧНЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ С ТЕЛЬФЕРНЫМИ АВТООПЕРАТОРАМИ,
МОДЕЛЬ АТ**

Показатели	Габаритные размеры ванн, мм			
	$\frac{1100 \times 800 \times 900}{1 \times 500^*}$	$\frac{1000 \times 1100 \times 1100}{1 \times 500^*}$	$\frac{1100 \times 400 \times 900}{1 \times 600^{**}}$	$\frac{1100 \times 700 \times 900}{1 \times 600^{**}}$
Производительность линии, м ² /ч	60	13	17,5	12
Ритм выхода деталей, мин	8,7	7,06	8,5	10
Поверхность загружаемых деталей, м ²	8,5	1,5	2,5	2
Число автооператоров, шт.	2	3	2	2
Грузоподъемность автооператора, кг	500	500	500	500
Масса автооператора, кг	300	300	300	300
Габаритные размеры линий, мм:				
длина	19 000	32 500	21 075	31 460
ширина	6 000	4 500	2 845	3 000
высота	3 600	3 850	3 765	4 400
Масса (без растворов), кг	14 800	15 700	10 735	13 000
Вид покрытий	Окси- дирова- ние, барабан	Фосфа- тирова- ние, подве- ски	Цинко- ванне, барабан	Медь— никель, барабан

* Ванна однокатодная, расстояние между анодами 500 мм. ** То же, 600 мм.

ТАБЛИЦА 20.2

**ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ АВТОМАТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ
РАЗЛИЧНЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ С ПОРТАЛЬНЫМИ АВТООПЕРАТОРАМИ
МОДЕЛЬ АП**

Показатели	Габаритные размеры ванн, мм	
	$\frac{1100 \times 800 \times 900}{1 \times 600^*}$	$\frac{1100 \times 700 \times 1200}{1 \times 600^*}$
Производительность линии, м ² /ч	25—30	15
Ритм выхода деталей, мин	7	12
Поверхность загружаемых деталей, м ²	3—3,5	0,87/3 **
Грузоподъемность автооператора, кг	400	300
Габаритные размеры линий, мм:		
длина	21 770	17 580
ширина	2 910	2 910
высота	4 070	4 045
Масса, кг	19 960	14 107
Вид покрытий	Цинкование в барабанах	Цинкование в барабанах и на подвесках

* 1 × 600 — ванна однокатодная, расстояние между анодами 600 мм. ** В числителе — подвески, в знаменателе — барабан.

Автоматические линии с консольными автооператорами типа АГ

Наиболее распространенной линией с нежестким единичным циклом является автоматическая линия АГ-42, управляемая в контуре АСУТП. Она предназначена для нанесения электрохимических и химических покрытий. Обработку деталей в линии можно производить на подвесках или барабанах по одному или нескольким технологическим режимам одновременно. Конструкция автоматической линии АГ-42 агрегатная, секционная, состоит из унифицированных узлов, ванн, автооператоров, сушильных агрегатов, загрузочных, разгрузочных и перегрузочных стоек, системы вентиляции и паропроводных коммуникаций, а также аппаратуры управления четырех уровней.

Технические данные автоматической линии АГ-42:

Производительность линии:	
при обработке изделий на подвесках, м ² /ч	30
при обработке изделий в барабанах, м ² /ч	60
Грузоподъемность автооператора, кг	150
Скорость горизонтального перемещения автооператора, м/мин	13
Скорость вертикального перемещения консоли автооператора, м/мин	12,7
Единовременная загрузка:	
при обработке изделий на подвесках, м ²	2
при обработке в барабанах, кг	30
Ритм работы линии, мин	3
Габаритные размеры подвески:	
ширина, мм	1200
длина, мм	200
высота, м	300
Внутренние размеры ванн покрытий:	
ширина, мм	1000
длина, мм	1500
глубина, мм	1200
Габаритные размеры линии (в зависимости от производительности), м	
	От 10,0×3,0×3,5 до 50,0×3,5×4,0
Масса (с ваннами без раствора)	10÷30 т

Номенклатура унифицированных узлов, ванн и блочная система управления позволяют компоновать автоматические линии АГ-42 применительно к конкретным условиям производства.

20.4. УСТАНОВКИ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Очистка электролитов от механических загрязнений производится при помощи фильтров. Наибольшее распространение получили установки, рассчитанные на производительность от 100 до 1000 л/ч. Установка 422-360000 наиболее пригодна для гальванических цехов приборостроительных заводов.

В качестве фильтрующего материала применяют бязь, хлорин, сукно, стеклоткань и т. п. Установка состоит из двух фильтров

с фильтровальными пакетами и насоса с электродвигателем, смонтированных на передвижной тележке, а также трубопроводов (с арматурой) подачи суспензии и выхода фильтрата. Корпус фильтра — гуммированный, фильтровальные диски из полипропилена.

Основные данные установки:

Потребляемая мощность, кВт . .	2,8
Количество фильтрующих дисков	8
Диаметр фильтрующего диска, мм	260
Производительность, л/ч	1000
Габаритные размеры, мм:	
длина	1482
ширина	644
высота	928
Масса, кг	416

Перемешивание электролитов производится механическими мешалками или сжатым воздухом. Воздух, применяемый для перемешивания, должен быть полностью очищен от масла. Давление воздуха при перемешивании равно 50—70 кПа. При воздушном перемешивании в ванну опускается барботер. Для растворов, эксплуатируемых ниже 60 °С, барботеры изготавливаются из винипластовых труб. Очень часто перемешивание электролита сочетается с непрерывной фильтрацией. Это позволяет значительно повысить пропускную способность ванн и улучшить качество наносимых покрытий.

20.5. СУШИЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для сушки деталей на подвесках или деталей, снятых с подвесок, применяют сушильные шкафы обычно собственного изготовления. Мелкие детали удобно сушить в центрифуге типа ТВ-600-3Н. В центрифугу можно загрузить до 100 кг мелких деталей. Частота вращения 1420 об/мин. Габаритные размеры 1080×1400×890 мм.

20.6. ТИПОВЫЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

20.6.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Типовые приспособления (подвески) предназначены для подготовки и нанесения гальванических, химических и анодно-оксидных покрытий. Подвески в зависимости от конфигурации деталей и технологических требований изготавливают различных конструкций и габаритов. Подвески состоят из следующих основных частей: рамки, перемишки, подвесного крюка, контакта-держателя, винта или заклепки).

Конструкция и габариты подвесок зависят от конфигурации деталей, внутренних размеров ванн, режима электролиза и дру-

гих параметров, определяемых спецификой гальванического производства.

Для покрытия крупногабаритных деталей применяют индивидуальные приспособления — подвески (для каждой детали). Для однотипных деталей, имеющих незначительную массу и поверхность покрытия, применяют многоместные (групповые) приспособления. При всем разнообразии приспособлений существуют общие закономерности их конструирования.

Применение вязки деталей проволокой, как правило, должно быть исключено из гальванического производства, поскольку нарушаются токовые режимы, требования к монтажу деталей, в результате чего снижается скорость покрытий и их качество. Способ вязки трудоемкий, экономически малоэффективный.

Опыт показывает, что в результате применения унифицированных подвесок можно высвободить значительное количество вспомогательных рабочих.

Наряду с типовыми приспособлениями в гальваническом производстве широкое применение для обработки деталей имеют приспособления типа сеток, корзин, в том числе перфорированных, и др.

20.6.2. ТРЕБОВАНИЯ К ПРИСПОСОБЛЕНИЯМ-ПОДВЕСКАМ

Конструкция подвесок должна отвечать следующим требованиям:

- обеспечивать хороший контакт обрабатываемых деталей с подвеской и токопроводящей штангой гальванической ванны;
- обеспечивать прочный контакт (жесткое крепление) обрабатываемых деталей с контактами-держателями (детали, имеющие значительную массу, могут иметь нежесткое крепление с контактом-держателем, например контакт типа крюка);
- не допускать экранирования отдельных участков поверхности деталей, подлежащих покрытию;
- обеспечивать равномерное распределение тока и покрытий на поверхности деталей;
- быть простыми и удобными в процессе эксплуатации.

20.6.3. ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНАСТКИ (ПРИСПОСОБЛЕНИЙ-ПОДВЕСОК)

Технологическую оснастку (приспособления-подвески) выбирают в зависимости от вида обработки, конфигурации деталей, состава раствора и других технологических параметров.

20.6.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОСНАСТКИ

Типовая технологическая оснастка подразделяется на приспособления:

- универсальные — для подготовки и нанесения различных гальванических покрытий;

— индивидуальные — для подготовки и нанесения отдельных видов покрытий (цинкования, кадмирования, никелирования, хромирования, оксидирования стали, анодного оксидирования алюминия и его сплавов и др.);

— специальные, с внутренними анодами — для подготовки и нанесения покрытий на труднопокрываемые участки поверхности деталей. К этому типу подвесок могут быть отнесены подвески со специальными экранами.

По конструктивным признакам типовые подвески подразделяются на приспособления рамочные, елочные, сетчатые и специальные.

20.6.5. КОНСТРУИРОВАНИЕ ОСНАСТКИ

При конструировании оснастки необходимо руководствоваться следующими положениями:

— при выборе материала для изготовления приспособлений-подвесок предпочтение следует отдавать углеродистой стали. Для оксидирования деталей из алюминия и его сплавов, а также для травления деталей из черных металлов подвески рекомендуются делать из титана; для анодного оксидирования и электрополирования алюминия могут быть рекомендованы подвески из дуралюмина. Для химического никелирования приспособления следует изготавливать из коррозионностойкой стали;

— подвески, изготовленные из титана, пригодны почти для всех процессов анодной обработки, за исключением обработки в электролитах, содержащих фториды;

— применение меди и латуни для изготовления подвесок, как правило, нецелесообразно;

— при конструировании приспособлений типа сеток, корзин, применяемых в щелочных растворах, рекомендуется перфорированная углеродистая сталь; для обезжиривания в органических растворителях — коррозионностойкая сталь; для обработки в кислых растворах — перфорированная коррозионностойкая сталь, винипласт, органическое стекло, монель-металл.

Конструкция и габариты приспособлений обуславливаются геометрической формой и числом деталей, которые монтируются на приспособление.

Длину приспособлений-подвесок рассчитывают таким образом, чтобы нижний ряд деталей не доходил до дна (или змеевика) ванны на 150—180 мм, а верхний ряд деталей был ниже зеркала электролита на 50—80 мм.

Сечение подвесок рассчитывают таким образом, чтобы подвески не нагревались при эксплуатации. Ориентировочно можно применять следующие величины токовых нагрузок, А/мм²:

Низкоуглеродистая сталь . . .	2
Коррозионностойкая сталь . . .	0,5—0,6
Титан	1
Алюминий	4—4,5
Медь	6—8

Значения этих величин могут меняться в зависимости от условий эксплуатации подвески, конструкции подвески, профиля ее сечения (плоская, круглая и т. д.).

Подвесные крюки должны иметь надежный контакт подвески с токонесущей штангой, обеспечивающей максимальную площадь их соприкосновения со штангой. В противном случае подвесной крюк может перегреваться, а иногда (например, при хромировании) накаляться докрасна, нарушая тем самым токовые режимы. На рис. 20.5 показана правильная и неправильная конфигурация крюков.

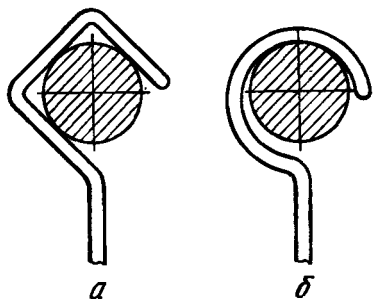


Рис. 20.5. Формы подвесных крюков:
а — правильная; б — неправильная

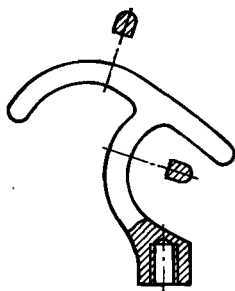


Рис. 20.6. Подвесной крюк, изготовленный методом литья

Подвесные крюки, изготовленные методом литья (рис. 20.6), должны иметь резьбовые отверстия для крепления к рамке подвески. Крупногабаритные подвески для обеспечения равномерного распределения тока, должны иметь два подвесных крюка, малогабаритные — один.

Контакты-держатели для крепления деталей на подвесках изготавливают из стали (полоса, проволока), фосфористой меди, а в некоторых случаях из других металлов. Контакты-держатели деталей изготавливают в виде крючков, шпилек, пружин и т. п. Они могут представлять собой зажимное или разжимное устройство и могут быть изготовлены из проволоки или полосового материала (рис. 20.7).

Подвески могут иметь контакты-держатели со свободным и затрудненным демонтажом деталей (рис. 20.8).

При размещении на подвеске контактов-держателей необходимо, чтобы детали на подвесках были прочно закреплены, ориентированы, не экранировали друг друга, не создавали «газовых мешков» (чтобы газы не задерживались на поверхности деталей и имели свободный выход).

Корзины, применяемые для обезжиривания деталей, изготавливают из стальной проволоки, сетки или перфорированного листового материала. Корзины для травления изготавливают из кислотостойкого материала (титан, кислотостойкая сталь, винипласт и др.).

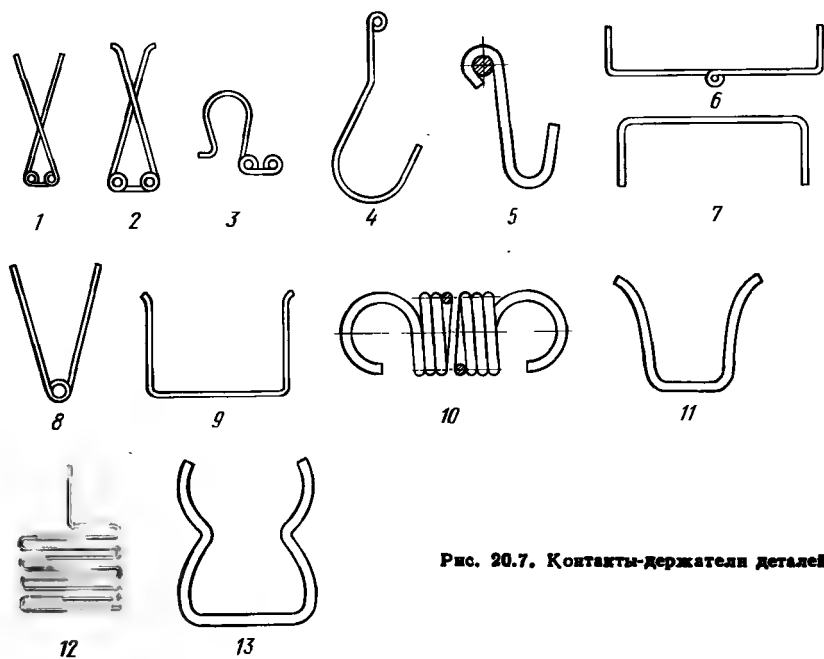


Рис. 20.7. Контакты-держатели деталей

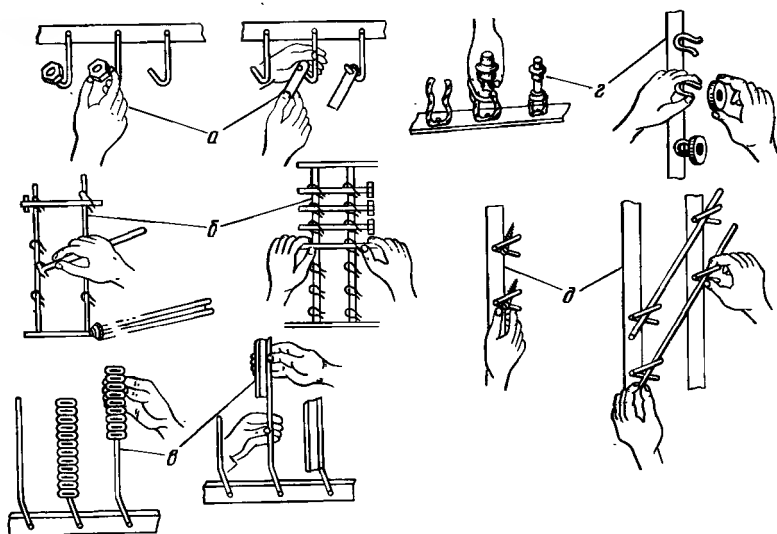


Рис. 20.8. Контакты-держатели со свободным (слева) и затрудненным (справа) монтажом и демонтажом деталей:

a — крючок; *б* — пружинный двухконтактный; *в* — шпилька; *г* — пружинный;
д — усики

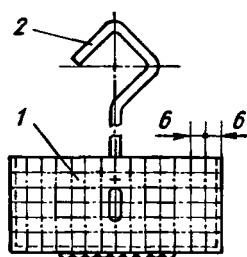
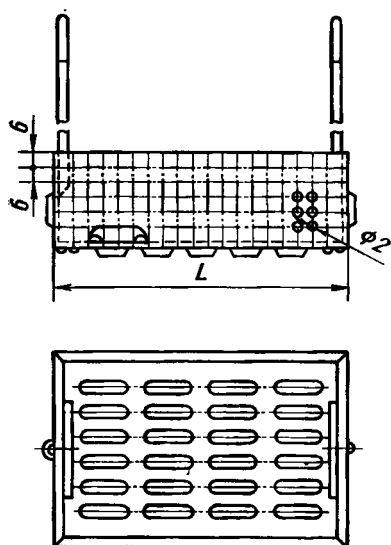


Рис. 20.9. Подвеска универсальная для гальванических покрытий мелких деталей насыпью:

1 — перфорированный виниловый корпус с токопроводником; 2 — подвесной крюк

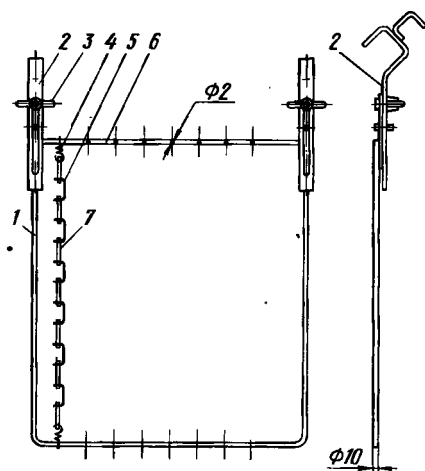


Рис. 20.10. Подвеска универсальная рамочного типа:

1 — рамка; 2 — подвесной крюк; 3 — барашек; 4 — пружина; 5 — скоба; 6 — перемычка; 7 — покрываемая деталь

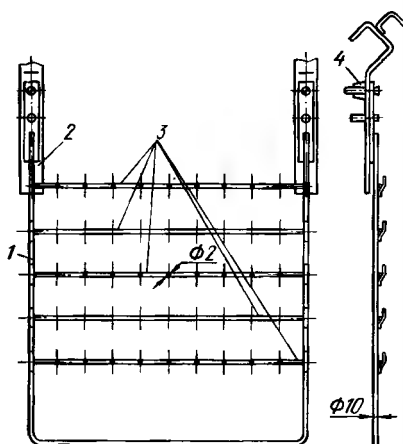


Рис. 20.11. Подвеска со съёмными перегородками:

1 — рамка; 2 — подвесной крюк; 3 — съёмные перегородки; 4 — барашек

Приспособления для нанесения гальванических покрытий на поверхность малогабаритных деталей насыпью изготавливают из сетки. Сетка может быть стальной, латунной или из других металлов и диэлектрических материалов (с токоподводом).

Особое внимание должно быть уделено конструированию и изготовлению приспособлений, применяемых для хромирования, анодного оксидирования деталей, изготовленных из алюминия и его сплавов, и электрохимического полирования деталей из стали, меди и ее сплавов и никелевых покрытий.

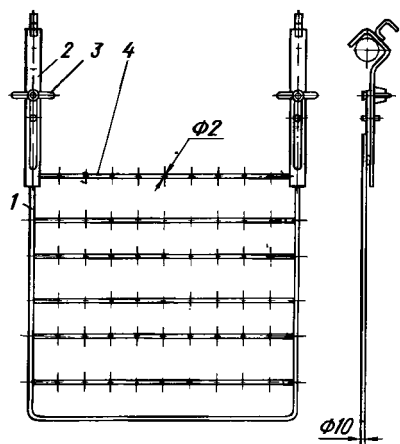


Рис. 20.12. Подвеска универсальная:
1 — рамка; 2 — подвесной крюк; 3 — ба-
рашек; 4 — перемычка

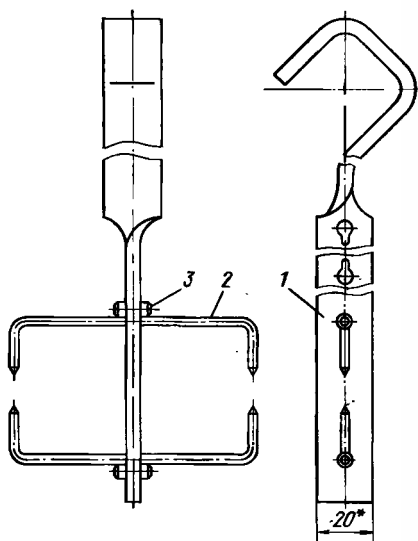


Рис. 20.13. Подвеска для хромирования:
1 — подвесной крюк (стержень); 2 — скоба-
держатель детали; 3 — штифт

Важное значение имеет рациональное конструирование приспособлений при покрытии деталей драгоценными металлами.

Групповые унифицированные приспособления-подвески (особенно для хромирования пресс-форм и штампов) должны иметь дополнительные аноды для подвода их к труднодоступным внутренним участкам поверхности деталей.

Типовые приспособления должны быть универсальными. Применение их должно позволять быстро и с большой точностью монтировать пресс-форму, штамп и точно ориентировать внутренние аноды, производить точную переналадку для хромирования другой пресс-формы или штампа.

Внутренние аноды изготавливают из различных материалов (свинец, сталь-серебрянка и др.). Аноды могут иметь различную

конфигурацию и размещаться таким образом, чтобы обеспечить равномерное осаждение покрытий.

Приспособления-подвески для хромирования деталей должны иметь сечения, обеспечивающие прохождение тока большой силы; то же относится к контактам-держателям, которые должны обеспечивать надежный контакт с деталями и штангой ванны.

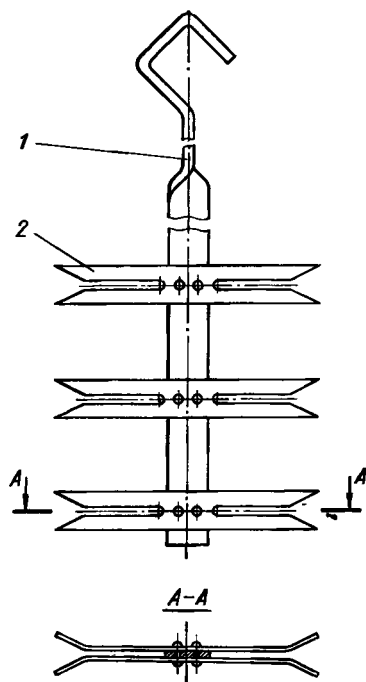


Рис. 20.14. Подвеска для анодного оксидирования:

1 — подвесной крюк (стержень); 2 — планка-держатель детали

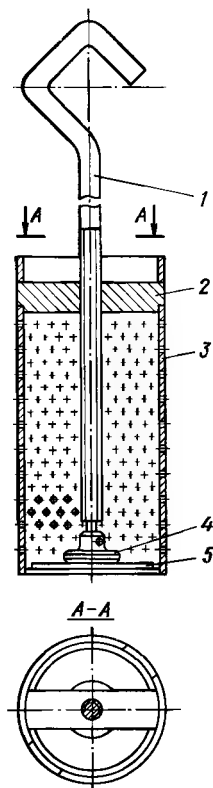


Рис. 20.15. Подвеска для анодного оксидирования мелких деталей насыпью:

1 — подвесной крюк (стержень); 2 — прижимной диск; 3 — корпус (перфорированный); 4 — упор; 5 — дно

Все токонесущие поверхности приспособлений, кроме подвесных крюков и контактов-держателей, имеющих непосредственное соприкосновение с деталями, а также специальных экранов подвески, изолируются.

Для этих целей подвески в зависимости от производственных условий и технологических требований изолируют резиной (гуммируют), пентапластом (марки А), пластизолом (марки «Дипла-

золь-2А), лентой поливинилхлоридной электроизоляционной, лентой из поливинилхлоридного пластиката, лентой из фторопласта-4 прокладочной, лаком ПХВ, ХСЭ, цапон-лаком, эпоксидной смолой и др., клеем (БФ-2, БФ-4, БФ-6 и др.), трубками (полиэтиленовыми, перхлорвиниловыми, полихлорвиниловыми и др.) и т. п.

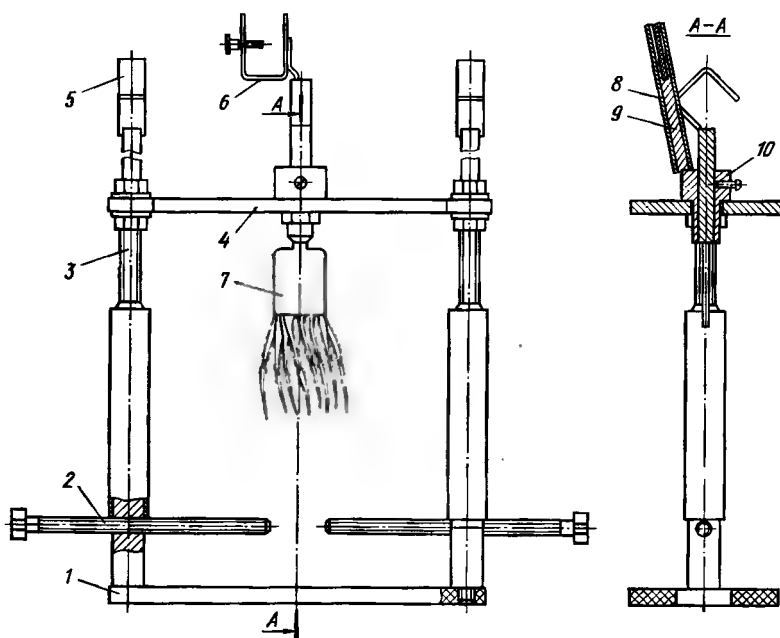


Рис. 20.16. Приспособление для хромирования пресс-форм:

1 — плита текстолитовая; 2 — болт; 3 — стойка; 4 — плита текстолитовая; 5 — подвесной крюк; 6 — скоба с винтом (зажим); 7 — анод; 8 — провод; 9 — трубка; 10 — втулка

Материалы в зависимости от среды, с которой они контактируют, должны обладать кислотостойкостью, щелочестойкостью, теплостойкостью и т. п.

При конструировании приспособлений следует также учитывать возможность нанесения покрытия деталей или изделий не на всю поверхность, а лишь на отдельные участки поверхности.

Эта необходимость возникает, например, при восстановлении номинальных размеров тех или иных участков деталей машин и приборов, которые были занижены при механической обработке, в процессе их изготовления или при химической или электрохими-

ческой подготовке перед нанесением покрытий или вследствие износа деталей в процессе их изготовления.

Для обеспечения высококачественного покрытия изготавливают специальные приспособления.

На рис. 20.9—20.18 показаны различные типы универсальных приспособлений-подвесок.

Рис. 20.17. Подвеска-держатель для анодного оксидирования

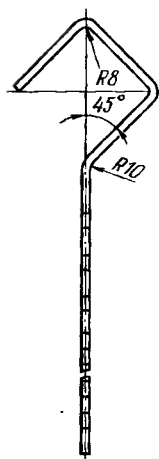
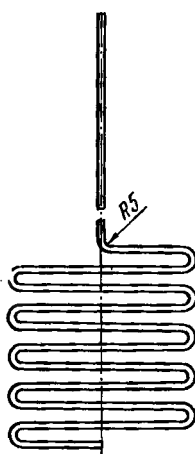
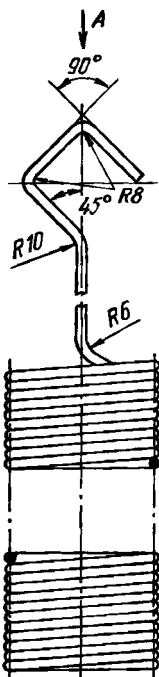


Рис. 20.18. Подвеска универсальная для гальванических покрытий деталей цилиндрической формы

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 20.1. Вайнер Я. В., Кушнарев Б. П. Оборудование гальванических цехов. Л.: Машиностроение. 1971. 122 с.
- 20.2. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
- 20.3. Зеурский В. А. Комплексная автоматизация гальванических цехов с применением управляющих вычислительных машин. Киев: Высшая школа, 1973. 203 с.
- 20.4. Романов А. Т., Рубенчик М. М. Гальванические покрытия. М.: Машгиз, 1954. 390 с.
- 20.5. Вайнер Я. В., Дасоян М. А. Оборудование гальванических цехов М.: Машгиз, 1954. 296 с.
- 20.6. Гончаренко К. С. Краткий справочник гальванотехника. М.: Машгиз. 1955. 224 с.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ. АЛГОРИТМЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭВМ [21.1 — 21.10]

21.1. АВТОМАТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ

Автоматическое управление процессами нанесения гальванических покрытий подразделяют на управление транспортом покрываемых изделий вдоль технологической цепочки (автоматические линии) и управление собственно процессами нанесения гальванических покрытий (внутриванными процессами).

Автоматизированные линии обеспечивают повышение производительности оборудования, сокращение затрат труда, уменьшают количество работающих в условиях выделения токсичных и агрессивных веществ, обеспечивают четкую регламентацию технологического процесса, необходимую для получения покрытий высокого качества, обеспечивают снижение расхода электроэнергии, цветных и драгоценных металлов.

Настройка автоматической линии связана с определенными параметрами процесса: плотностью тока, температурой, кислотностью, концентрацией компонентов электролита, в том числе концентрацией блескообразующих и поверхностно-активных веществ, выходом металла по току и др. Соответственно ванны, включаемые в автоматические линии, снабжают датчиками и устройствами для контроля и регулирования величины измеряемого параметра в заданных пределах. Аналогичными датчиками и устройствами могут снабжаться и стационарные ванны (подготовительных операций и нанесения покрытий), не включенные в автоматические линии.

Наиболее просто осуществляется контроль и регулирование температуры электролита и его кислотности. Серьезные затруднения возникают только при поддержании низкой температуры в случае получения толстых износостойких оксидных пленок на алюминии.

21.2. ДАТЧИКИ ТЕМПЕРАТУРЫ, pH, УРОВНЯ, ПЛОТНОСТИ ТОКА

21.2.1. ДАТЧИКИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для автоматического регулирования температуры в гальванических ваннах в качестве датчиков используют ртутные контактные термометры, например типа ТК-3 и ТК-6. Термометры предназначены для работы в диапазоне температур 0—100 °С. Они

не требуют защиты от коррозионного воздействия кислот и щелочей, но должны быть защищены прочными чехлами от механических повреждений. Погрешность измерения $\pm 1,0^\circ\text{C}$.

Термометры сопротивления, например типа ТСМ-Х, предназначены для работы в диапазоне температур $-50 \dots 100^\circ\text{C}$. Для защиты от коррозионного воздействия их помещают во фторопластовые чехлы. Погрешность измерения $\pm 0,5\%$.

Термометры манометрические, входящие в комплект регулятора РПД, предназначены для работы в диапазоне температур $30-110^\circ\text{C}$. В кислотных средах их помещают в чехлы из свинца. Погрешность измерения датчика $\pm 2,5^\circ\text{C}$.

21.2.2. ДАТЧИКИ pH

Для автоматического контроля pH растворов используют чувствительные элементы типа ДП-4М и ДП-5М, работающие в комплекте с высокоомными преобразователями типа pH-262, pH-261И, П-261 и др. Показания элемента ДП-4М о pH преобразуются в пропорциональное им электрическое напряжение, а показания элемента типа ДМ-5М о pH — в пропорциональное им электрическое сопротивление.

21.2.3. ДАТЧИКИ УРОВНЯ

Поддержание уровня электролита в заданных пределах важно для обеспечения равномерности распределения тока между деталями по высоте подвески и поэтому включается в программу автоматического обеспечения гальванических ванн.

В качестве датчика обычно применяют контактное устройство, входящее в цепь, замыкаемую электролитом. Когда уровень электролита опускается ниже заданного, цепь размыкается и ЭВМ получает сигнал о необходимости корректировки. При добавлении воды несколько выше заданного уровня замыкается контакт другой цепи, ЭВМ получает соответствующий сигнал и выдает команду исполнительному механизму прекратить добавление воды к электролиту.

Для регулирования уровня применяют также поплавковые регуляторы, они имеют сложную кинетику и недостаточно надежны в эксплуатации.

Известны также емкостные и фотоэлектрические уровнемеры, но они сложны, а их основные элементы нестабильны.

Разработан также регулятор на бесконтактном двухпозиционном магнитном реле, который более надежен в эксплуатации.

21.2.4. ДАТЧИК ВЫХОДА ПО ТОКУ

Датчик выхода по току представляет собой медную пластину, которая помещена в электромагнитное поле катушки индуктивности, включенной в колебательный контур, настроенный в ре-

зонанс на частоту питающего генератора звуковой частоты. При протекании электролиза изменяется омическое сопротивление контрольной пластинки датчика в соответствии с количеством осаждаемого металла, которое однозначно определяется плотностью тока, продолжительностью электролиза и выходом по току. Соответственно однозначно изменяется величина тока, индуцируемого генератором, которая вводится в ЭВМ наряду с плотностью тока на пластинке. ЭВМ по заданной программе рассчитывает количество осажженного металла, сопоставляемого с теоретическим количеством, и вычисляет выход по току.

21.2.5. ДАТЧИКИ ПЛОТНОСТИ ТОКА (ПЛОЩАДИ ДЕТАЛЕЙ)

ЭВМ, как и любое локальное устройство для регулирования тока, должна получать информацию о величине плотности тока или площади покрываемых деталей.

При массовом производстве, постоянной и сравнительно немногочисленной номенклатуре изделий предварительно измеряется их площадь. Информация о величине площади отдельных деталей и суммарной площади одновременно загружаемых в ванну вводится в ЭВМ. Эта информация заложена в памяти ЭВМ в виде номера, присвоенного данному комплекту одной загрузки. В процессе работы данные о номере ЭВМ получает от участка монтажа изделий на подвески.

В большинстве случаев при большой номенклатуре изделий, серийном производстве возникает сложная задача определения площади поверхности деталей или непосредственного контроля плотности тока.

Предложенные методы поляризационных кривых, одинарного и двойного зондов, тороидальный метод, помимо присущих им недостатков для перехода от местной плотности тока к средней, требуют получения точной картины распределения тока между деталями и по поверхности каждой детали, что создает непреодолимые трудности.

Весьма ограниченное применение получил метод «мерных датчиков» вспомогательных электродов простой формы (пластинка, диск или прутки), связанных с измерительным устройством.

В большинстве случаев наблюдается резкое отличие показаний плотности тока на датчике и на покрываемых деталях. Небольшое смещение датчика относительно одних и тех же деталей вызывает значительное искажение информации о плотности тока. К тому же на датчике, который обычно используется неоднократно, наращивается толстый слой металла с сильно развитой поверхностью, вследствие чего фактически плотность тока на поверхности датчика резко уменьшается, что приводит к искажению показания датчика.

В промышленности получил применение метод вольтамперных характеристик. Суть метода состоит в том, что при постоянной

поверхности S загружаемых деталей определяют зависимости между напряжением на ванне U и током I .

При снятии вольтамперных кривых для деталей разных типов сначала определяют технологически максимально допустимую площадь загрузки $S_{\max}$. Далее снимают вольтамперную характеристику обычно для пяти значений величины поверхности: $S_{\max}$; $0,8S_{\max}$; $0,6S_{\max}$; $0,4S_{\max}$; $0,2S_{\max}$. Уменьшение загрузки осуществляется удалением соответствующего количества подвесок с тем, чтобы оставшиеся подвески равномерно распределились вдоль катодной штанги.

Аналогичные измерения проводят для других деталей, близких по форме, и строят линии равных плотностей тока и далее строят опорные кривые. При эксплуатации определяют поверхность путем построения кривых и сопоставляют с опорными кривыми.

При автоматическом регулировании плотности тока уравнение средней линии равной плотности тока служит опорой для настройки измерительных устройств.

Для автоматического регулирования плотности тока с помощью ЭВМ более удобным является метод построения I — S -кривых. На ванне задают определенное опорное напряжение U и производят предварительную калибровку зависимости полного тока I от поверхности загружаемых деталей S . Эта опорная кривая служит ЭВМ для определения поверхности загружаемых деталей S по величине тока на ванне при $U = \text{const}$. Информацию об опорной кривой предварительно вводят в память ЭВМ. При работе ванны ЭВМ получает информацию только об одном параметре I , после чего непосредственно рассчитывает поверхность S и задает рабочую силу тока на ванне по заданной плотности тока D . В этом случае существенно упрощается построение алгоритма.

Метод I — S -кривых тем более чувствителен, чем больше величина наклона кривой по отношению к оси I , т. е. чем больше производная dI/dS .

При линейном характере поляризуемости $d\varphi_k/dI = \alpha$ и $d\varphi_a/dI = \beta$ и обратно пропорциональной зависимости «приведенного» сопротивления электролита $(l/S_a)_{\text{пр}} = k/S_k$ от поверхности загружаемых деталей получают уравнение

$$I = U/[(\alpha + \rho k)/S_k + \beta/S_a]; \quad (21.1)$$

$$\frac{dI}{dS_k} = \frac{(\alpha + \rho k/S_k^2) U}{[(\alpha + \rho k)/S_k + \beta/S_a]^2}, \quad (21.2)$$

где α и β — поляризуемость катода и анода; ρ — удельное сопротивление электролита.

* $(l/S_a)_{\text{пр}}$ — приведенное отношение длины пути тока к сечению электролита S_a .

21.3. ДАТЧИКИ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ

В течение последних лет были разработаны датчики концентрации (так называемые ион-селективные электроды), которые базируются на скачке потенциала, возникающего на границе электрод—электролит и зависящего от концентрации потенциообразующего компонента. Это наиболее удобные датчики, несущие прямую информацию в виде электрического сигнала, величина которого зависит от концентрации компонентов.

Селективность таких датчиков в ряде случаев зависит от концентрации в электролите других компонентов. Так, показания датчиков становятся неудовлетворительными в присутствии веществ, обычно лигандов, связывающих ионы компонента, концентрацию которого определяют.

Ион-селективные электроды разработаны для определения меди, калия, сульфид-ионов:

Критур, тип	29—27	19—15	16—17
Определяемый компонент	Медь	Калий	Сульфид-ионы
Диапазон, моль	$10^{-1}-10^{-6}$	$10^{-1}-10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-6}$

Разработаны автоматические колориметрические концентратомеры типа «Фотон»:

Элемент	Никель	Медь	Кобальт
«Фотон»	7,1; 7/9	7/11; 7/14 и 7/6; 7/16 и 7/13	7/11; 7/12
Диапазон концентраций, г/л	0—30; 0—50	20—70; 25—50; 0—50	20—70

Концентратомер «Фотон 7/9» позволяет определять концентрацию меди в сульфатном электролите в диапазоне 150—250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и концентрацию никеля в сульфатном электролите в диапазоне 100—250 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Для определения концентрации шестивалентного хрома разработан прибор ЗЧПГ-2 (диапазон концентраций 250—300 г/л, $t = 48-55^\circ\text{C}$).

Для непрерывного измерения и регистрации концентрации ионов хлора (диапазон 10—30 г/л, $t = 22-42^\circ\text{C}$) в электролите никелирования разработан фоториометр типа ФМ-VI. Для этой же цели предложен нейтронный абсорбциометр типа АБСОМ. Этот же абсорбциометр можно использовать для определения концентрации бора, хлора, кадмия.

Концентрацию NaCN в электролитах определяют с помощью анализатора HCN АСК-1:

Электролит NaCN , г/л	Меднения 10—15	Кадмирования 105—150	Цинкования 85—120
Температура, $^\circ\text{C}$. .	45—70	18—30	18—30

Для автоматического контроля и регулирования содержания серной кислоты и сульфата железа (II) в травильном растворе разработан автоматический концентратометр двухкомпонентный АКРД-671 (диапазон концентраций: H_2SO_4 80—230 г/л, сульфат железа (II) 60—170 г/л). Аналогичный прибор типа АКРД-200 применяется для хлоридного травильного раствора меди (диапазон HCl 20—220 г/л, FeCl_2 70—350 г/л). Прибор АКРД-200 может быть использован также для контроля сульфатного электролита железнения.

Для контроля и автоматического регулирования реagentной очистки методом окисления активным хлором цианосодержащих и реagentной очистки хромсодержащих сточных вод разработаны и выпускаются сигнализаторы типа $\text{Cl}_2\text{-1M1}$ (наличие содержания CN^-) и типа CX-1M1 (наличие шестивалентного хрома).

Рассмотренные приборы можно использовать для контроля и управления процессами электроосаждения металлов в электролитах простого состава. Для сложных многокомпонентных систем, для ПАВ, широко используемых в гальваностегии, определяющих качество наносимого покрытия, для блескообразующих добавок датчики не разработаны.

Применяется косвенный метод определения изменения концентрации компонентов по количеству прошедшего через ванну электрического тока, по величине площади покрываемых деталей и суммарному времени работы ванны (включая простои).

На измерение концентрации осаждаемого металла оказывают влияние величины катодного и анодного выходов по току, коэффициент уноса и величина площади покрываемых деталей, скорость разложения (коэффициент старения), коэффициент, характеризующий скорость улетучивания (с поправкой на температуру). Все эти величины определяют по результатам специально спланированного эксперимента. Полученные данные вводят в память ЭВМ, что позволяет ей определять текущую концентрацию.

Текущую концентрацию осаждаемого металла ЭВМ рассчитывает по формуле

$$c_i = c_0 - \frac{k_1 \tau I}{100V} (B\tau_k - B\tau_a) - c_{\text{ср}} \sum_{j=1}^{n-1} k_2 S_j - k_3 V \tau_0, \quad (21.3)$$

где c_0 — исходная концентрация осаждаемого металла, г/л; I — сила тока, проходящего через ванну, А; k_1 — электрохимический эквивалент осаждаемого металла, г/(А·ч); V — объем ванны (рабочий), л; $B\tau_k$ и $B\tau_a$ — катодный и анодный выходы по току, %, $c_{\text{ср}}$ — усредненное значение концентрации к моменту τ ; $c_{\text{ср}} = (c_0 + c_i)/2$, г/л; k_2 — коэффициент уноса металла с электролитом при выгрузке деталей из ванны, л/дм²; S_j — покрываемая поверхность одной загрузки «з» с учетом поверхности подвески (сетки), дм²; n — число выгрузок деталей из ванны; k_3 — коэффициент старения электролита (например, потери металла вследствие гидролиза), г/л; τ_0 — общая продолжительность работы

ванны, включая простои, ч. Для электролитов, в которых выход по току на аноде и катоде одинаков, например сульфатные электролиты меднения, никелирования, второй член уравнения (21.3) обращается в нуль и соответственно расчет концентрации c_i упрощается. Для электролитов хромирования расчет, наоборот, усложняется из-за необходимости учитывать унос электролита водородом (в вентиляционные каналы).

Текущую концентрацию прочих компонентов электролита (кроме концентрации осаждаемого металла) ЭВМ рассчитывает по формуле

$$c_i = c_o - k_4 \frac{\tau_o I}{V} - c_{\text{ср}} \sum_{s=1}^{s=n} k_2 S_i - k_3 V \tau_o - k_5 S_{\text{п}} \tau_o, \quad (21.4)$$

где k_4 — коэффициент разложения компонента на электродах, г/(А·ч); k_3 — коэффициент, характеризующий скорость улетучивания летучего компонента, г/(дм²·ч); $S_{\text{п}}$ — площадь поверхности зеркала электролита, дм².

Величину коэффициента уноса k_3 определяют экспериментально для данных деталей или на основании справочных данных применительно к деталям той или иной группы.

Коэффициент разложения компонента на электродах k_4 , коэффициенты улетучивания k_5 и старения k_3 определяют экспериментально.

Экспериментально определяют также выход по току на аноде и катоде применительно к режиму электролиза (плотности тока, температуре).

Если компонент с течением времени не стареет, не улетучивается, не разлагается на электродах, то формулы (21.1) и (21.2) соответственно упрощаются.

Ряд ПАВ в сульфатных электролитах оловянирования вызывают возникновение предельных токов. В этом случае по их величине можно контролировать и регулировать процесс. С помощью специального датчика, помещаемого в ванну, и устройства ЭВМ получает информацию о величине предельного тока. Получив информацию, ЭВМ умножает величину плотности предельного тока на коэффициент 1,6—1,8 (который обеспечивает высокое качество покрытия) и на площадь покрываемых деталей и задает ток на ванне. Такой метод регулирования тока наиболее прост и надежен, не требует датчиков концентрации и температуры.

21.4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

21.4.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОДЕЛЯХ

Для управления гальваническими процессами используют математические модели, представляющие собой математическое описание процесса, отражающее количественные и качественные его

характеристики, учитывающее все существенные факторы, влияющие на процесс.

Математическое моделирование включает три этапа: математическое описание процесса; разработку алгоритма, моделирующего процесс; проверку адекватности модели данному процессу.

Математическое моделирование в гальванотехнике используют для контроля и управления процессом с целью вывода системы на оптимальный режим.

Существуют два основных подхода к созданию математических моделей. Первый, основанный на знании механизма процесса, позволяет создавать так называемую детерминированную модель. При построении модели используют простые алгебраические или трансцендентные функции, дифференциальные уравнения, уравнения в частных производных и др. Преимущество таких моделей — их универсальность, возможность варьирования параметров моделируемой системы без изменения самой модели.

При необходимости учета большого количества факторов (концентрации компонентов, температуры, pH) детерминированные модели, как правило, получить не удастся. В таком случае применяют метод создания статических моделей.

Расчет оптимального значения критерия технологического процесса заключается в нахождении экстремума (максимума или минимума) целевой функции — зависимости, связывающей критерий оптимизации с параметрами, влияющими на процесс (входными параметрами).

Наиболее важным критерием оптимизации является экономичность процесса. Однако в этом случае построение математической модели наталкивается, как правило, на непреодолимые трудности. Поэтому выбирают технологические критерии оптимизации, наиболее значимые для реализации процесса.

В обоих случаях математической моделью процесса является уравнение регрессии, связывающее параметр (критерий) оптимизации y с входными параметрами (факторами) $x_1, x_2 \dots x_n$

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^n b_j x_j + \sum_{i,j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \dots \quad (21.5)$$

где b_i — коэффициенты уравнения; $x_1, x_2 \dots x_i$ — величины входных параметров — концентрации компонентов, температуры, pH.

21.4.2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСБАЛАНСИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Трудность управления несбалансированными электродными процессами заключается в том, что с изменением концентрации рабочего вещества изменяются основные параметры процесса: выход по току, скорость электролиза, состав осаждаемых сплавов и др. Поэтому для выбранного параметра оптимизации оптимальные значения входных параметров непрерывно меняются во времени.

Математическая модель несбалансированного электролиза имеет вид

$$\int_c^{c_0} \frac{dc}{BT_K i_K S_K - BT_A i_A S_A} = \frac{k_1}{V} \tau; \quad (21.6)$$

$$BT_K = BT_K(i_K, S_K); \quad BT_A = BT_A(i_A, S_A). \quad (21.7)$$

Начальные условия: $c = c_0$ при $\tau = 0$.

Зависимости $BT_K = BT_K(i_K, S_K)$ и $BT_A = BT_A(i_A, S_A)$ в общем случае определяют на основании данных эксперимента.

В уравнении (21.6) i_K и i_A — рабочие плотности тока; c — концентрация рабочего вещества; BT_K и BT_A — катодный и анодный выходы по току; τ — продолжительность электролиза; k_1 — электрохимический эквивалент; V — объем электролита; S_K и S_A — площади катода и анода соответственно.

Наряду с изменением концентрации рабочего вещества в процессе электролиза могут изменяться и другие параметры: концентрации других компонентов c_i и pH. В связи с этим в лабораторных условиях через фиксированные интервалы времени определяют значения всех входных параметров. На основе полученной информации ЭВМ находит функциональную связь указанных параметров с концентрацией рабочего вещества c_i : $c'_1 = f_1(c)$; $c_2 = f_2(c) \dots \text{pH} = f_j(c)$.

Далее готовят электролиты с заданной концентрацией рабочего вещества c_1 и значениями остальных входных параметров, рассчитанными по зависимостям $c_i = f_i(c)$. Затем проводят опыт при заданном значении плотности тока и определяют выход по току. Полученные в серии опытов данные служат основой для определения зависимостей выходов по току от концентрации и плотности тока. Таким образом, учитывают изменение всех нерегулируемых параметров.

В случае, когда электролиз ведут в режиме $i_K = \text{const}$ и BT является только функцией концентрации рабочего вещества, решение уравнения (21.6) упрощается.

21.4.3. УПРАВЛЕНИЕ НЕСБАЛАНСИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Критерий оптимизации — качество покрытия

При осаждении покрытий заданного качества вследствие непрерывного изменения концентрации осаждаемого металла непрерывно изменяется диапазон рабочих плотностей тока. Задача заключается в определении функции изменения плотности тока во времени, при которой обеспечивается получение качественных покрытий.

Такая задача возникает при электроосаждении металлов, протекающем с нерастворимыми анодами (осаждение золота, родия, палладия), или при различии анодного и катодного вы-

ходов по току (осаждение цинка, кадмия, меди из цианидных электролитов).

Для решения задачи предварительно находят зону плотностей тока, при которых получается покрытие заданного качества, в области изменения концентраций рабочего вещества и описывают уравнениями регрессии верхнюю i_n и нижнюю i_k границы плотностей тока в зависимости от концентрации:

$$i_n = i_n(c); \quad (21.8)$$

$$i_k = i_k(c). \quad (21.9)$$

Выход по току на основании данных эксперимента также можно представить в виде степенной функции от i и c :

$$BT_k = BT_k(i_k, c); \quad BT_a = BT_a(i_n, c). \quad (21.10)$$

Подставляют (26.10) в основное расчетное уравнение (21.6). Далее, решая поочередно (21.6) совместно с (21.8) и (21.9), получают зависимость $i_n = i_n(\tau)$ и $i_k = i_k(\tau)$. Искомая управляющая функция лежит в диапазоне

$$i_n(\tau) < i_k(\tau) < i_b(\tau). \quad (21.11)$$

При электроосаждении металлов, протекающем с нерастворимыми анодами, $BT_a = 0$ и решение рассмотренной задачи существенно упрощается.

Критерий оптимизации — максимальная скорость процесса

При электрохимической очистке сточных вод гальванических цехов, электрохимической регенерации или обезвреживании отработанных растворов максимальная скорость достигается при некоторой оптимальной плотности тока. Соответственно возникает задача определения изменения плотности тока во времени $i_{\text{опт}} = i_{\text{опт}}(\tau)$, при которой обеспечивается непрерывный вывод системы на режим максимальной скорости. Подобная задача возникает и при электрохимическом приготовлении электролитов родирования, рутенирования и т. п. в связи с изменением величины оптимальной плотности тока, вызванным накоплением в растворе растворяемого металла.

Для решения задачи на основе эксперимента устанавливают связь между выходом по току BT , плотностью тока и концентрацией осаждаемого (или растворяющегося) вещества:

$$BT = BT(i, c). \quad (21.12)$$

Скорость электрохимического процесса равна

$$dm/d\tau = iBT(i, c) k_1 S. \quad (21.13)$$

Чтобы определить максимальную скорость, находят максимум функции из условий

$$(dm/d\tau)' = 0; \quad 0 = iBT(i, c) k_1 S \quad (21.14)$$

при условии $(dm/d\tau)'' < 0$.

Получают зависимость $i_{\text{max опт}} = i_{\text{max опт}}(c)$ и подставляют в уравнение (21.6).

Если зависимость $BT = BT(i, c)$ имеет простой вид, то можно представить связь между концентрацией и временем, а далее максимальной (оптимальной) плотностью тока и временем в виде аналитической функции. Если зависимость $BT = BT(i, c)$ имеет более сложный характер, то указанные зависимости находят расчетным методом с помощью ЭВМ.

Полученная зависимость $BT = BT(i, c)$ вводится в память ЭВМ для управления процессом. В память ЭВМ вводится также предельная минимальная концентрация (при регенерации или очистке растворов) или предельная максимальная концентрация при электрохимическом приготовлении электролитов.

Время, необходимое для достижения предельной концентрации $m_{\text{пр}}$ при непрерывном выводе процесса на оптимальный режим, ЭВМ вычисляет по формуле

$$\pm (m_{\text{пр}} - m_{\tau}) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} k_1 S BT[c(\tau), i(\tau)] i(\tau) d\tau, \quad (21.15)$$

где m_{τ} — количество вещества, находящегося в ванне при $\tau = \tau_1$. Знак «+» относится к процессам приготовления растворов, знак «—» — к процессам очистки и регенерации растворов.

21.5. УПРАВЛЕНИЕ ГАЛЬВАНОТЕХНИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

21.5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РОЛИ ЭВМ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

ЭВМ используют для автоматизации управления параметрами электролиза, процессами подготовки деталей и финишными операциями. В соответствии с программой, введенной в память, ЭВМ может управлять последовательностью выполнения операций, изменять циклограмму, обеспечивать оптимизацию процесса нанесения покрытия, расхода промывных вод, максимальную загрузку оборудования.

При использовании ЭВМ автоматическая система управления включает способы автоматического получения информации о состоянии электролитов (концентрация компонентов, кислотность, температура), способы передачи информации ЭВМ, программу переработки информации электронно-вычислительной машиной и ее связь с исполнительными устройствами, обеспечивающими управление процессом и необходимую сигнализацию, а также документирование по заданной программе.

21.5.2. ВВЕДЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ В ПАМЯТЬ ЭВМ

Чтобы обеспечить переработку информации, получаемую в процессе работы ванны, в память ЭВМ вводят следующие данные:

1) о функциональной связи между оптимальными выходными параметрами и входными параметрами (концентрации компонентов, величина рН, температура);

2) о функциональной связи текущей концентрации компонентов с исходной концентрацией, количеством электричества, прошедшего через ванну, общей продолжительностью процесса и другими параметрами процесса [уравнения (21.3) и (21.4)];

3) о величинах коэффициентов k_1 , k_2 , k_4 , k_5 , входящих в уравнения (21.3) и (21.4);

4) о величине коэффициента уноса k_3 для различных групп изделий (деталей);

5) о связи выходов по току на аноде и катоде от параметров электролиза;

6) о связи между характером и величиной сигнала, выдаваемого датчиками и концентрацией компонентов;

7) о связи между опорным напряжением, величиной тока и поверхностью для различных групп загружаемых деталей;

8) о связях между параметрами, описываемыми уравнениями (21.3)—(21.15).

Наряду с информацией, введенной в память, ЭВМ запоминает информацию о процессе работы ванны, по заданной программе интегрирует поступающую информацию. В любой момент времени ЭВМ может выдать информацию о составе электролитов, растворов на любой контролируемой и управляемой ванне.

21.5.3. АЛГОРИТМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Наиболее просто задача управления решается, если система обеспечивает непосредственную передачу информации ЭВМ о концентрации компонентов электролита. В этом случае алгоритм управления включает следующие этапы (ниже приводится последовательность этапов без подробностей их реализации).

Э т а п 1. Опрос датчиков концентрации и сравнение их с нормой c_n . Если $c > c_{n \max}$ или $c < c_{n \min}$, то ЭВМ включает сигнал аварийного состояния и выводит на печать документ, подтверждающий аварийное состояние. По сигналу ЭВМ производится корректировка электролита, которая при оптимальном варианте выполняется автоматически.

Э т а п 2. ЭВМ опрашивает датчик температуры, сравнивает ее с нормой и дает сигнал «отключить» или «включить» нагревательное устройство; вводит в расчетные формулы температурную поправку.

Э т а п 3. ЭВМ опрашивает датчик уровня электролита, сравнивает уровень с нормой и, если норма нарушена, дает сиг-

нал исполнительному устройству для восстановления уровня электролита до нормы.

Э т а п 4. ЭВМ опрашивает датчик рН и в случае выхода за пределы нормы дает управляющий сигнал исполнительному механизму для восстановления рН до нормы.

Э т а п 5. ЭВМ включает источник питания. ЭВМ опрашивает датчик о времени и фиксирует время загрузки.

Э т а п 6. На основе математической модели

$$i_{\text{опт}} = i_{\text{опт}}(c_1, c_2 \dots c_i, \text{pH}, t), \quad (21.16)$$

где $c_1, c_2 \dots c_i$ — концентрации компонентов, ЭВМ рассчитывает оптимальную плотность тока $i_{\text{опт}}$.

Э т а п 7. На основе информации о площади загружаемых изделий (деталей) S_n , определенной в одной из ванн подготовки, или по номеру, вводимому от участка монтажа, ЭВМ рассчитывает ток на ванне по формуле

$$I = i_n S_n \quad (21.17)$$

и задает соответствующее напряжение на ванне.

Э т а п 8. ЭВМ опрашивает датчик времени и фиксирует время загрузки.

Э т а п 9. Для автоматических линий с жестким единичным циклом ЭВМ по формуле (21.18) рассчитывает плотность тока, необходимую для получения покрытия заданной толщины δ в течение заданного интервала времени τ , определяемого циклограммой.

$$i = \delta \rho 1000 / (k_1 \tau \text{BT}_n), \quad (21.18)$$

где δ — толщина покрытия, мм; ρ — плотность покрытия; k_1 — электрохимический эквивалент, г/(А·ч); τ — время, ч; BT_n — выход по току, %.

Для автоматических линий с нежестким единичным циклом ЭВМ по формуле (26.19) определяет продолжительность процесса осаждения при заданной толщине слоя покрытия и заданной плотности тока

$$\tau = \delta \rho 1000 / (k_1 i \text{BT}_n). \quad (21.19)$$

Э т а п 10. По истечении расчетного (или заданного) времени τ ЭВМ подает сигнал исполнительному механизму об отключении тока на ванне.

В процессе электролиза ЭВМ осуществляет контроль параметров процесса, опрашивая через необходимые интервалы времени датчики температуры электролита, уровня электролита, рН и соответственно корректируя оптимальную величину плот-

ности тока и силу тока, соответствующую оптимальному режиму. При изменении плотности тока в пределах продолжительности покрытия деталей одной загрузки ЭВМ суммирует количества электричества, вычисляя суммарное количество электричества Q , необходимое для получения покрытия заданной толщины

$$Q = \sum I_i \tau_i, \quad (21.20)$$

где τ_i — интервал времени, в течение которого через ванну проходит ток одинаковой силы I_i . ЭВМ также опрашивает датчик выхода по току (если таковой установлен в ванне), сопоставляет фактическое значение выхода по току с расчетным и на основе сопоставления корректирует продолжительность процесса или оптимальную плотность тока.

В отдельных случаях данные о концентрации компонентов могут быть получены только косвенным путем. С некоторым приближением изменение концентрации может быть рассчитано ЭВМ по данным о количестве электричества, прошедшего через ванну, и площади загружаемых в ванну изделий (деталей). В этом случае 1-й этап связан с переработкой ЭВМ сложной информации и состоит из следующих подэтапов:

1.1. ЭВМ получает информацию о количестве электричества от счетчика ампер-часов. Полученные данные ЭВМ непрерывно суммирует.

Счетчик ампер-часов работает как в связи с ЭВМ, так и в автономном режиме. Наряду со связью с ЭВМ одновременно выдается цифровая информация.

1.2. Количество прошедшего электричества Q ЭВМ может рассчитывать и суммировать непосредственно без счетчика ампер-часов по формуле, которая вводится в ее память

$$Q = \sum I_{i\phi} \tau_i, \quad (21.21)$$

где $I_{i\phi}$ — фактическое значение тока, проходящего через ванну при покрытии деталей одной загрузки, и продолжительности этой загрузки τ_i .

1.3. По данным о количестве прошедшего электричества ЭВМ рассчитывает удельное его количество по формуле

$$Q_{\text{уд}} = Q/V. \quad (21.22)$$

1.4. По данным об общей продолжительности пребывания электролита в ванне ЭВМ рассчитывает потери компонентов:

$$q_3 = k_3 V \tau \quad (21.23)$$

или по формуле

$$q_3 = k_3 S_{\text{д}} \tau \quad (21.24)$$

для летучих компонентов.

1.5. По данным о количестве загрузок и типах изделий, отнесенных к соответствующему коэффициенту уноса k_2 , ЭВМ рассчитывает в первом приближении количество унесенного электролита q_1 по формуле

$$q_1 = c_0 \sum k_2 n_i S_i. \quad (21.25)$$

Далее по формуле (21.3) или (21.4) ЭВМ рассчитывает величину c'_i , после чего найденное значение c'_i ЭВМ вводит в формулу (21.25) и находит c''_i (второе приближение). Таким же образом может быть найдено c_i в третьем приближении и т. д. При этом в формулу (21.3) вводят значения выходов по току при концентрации c_0 .

1.6. После расчета концентрации осаждаемого металла c_i по формуле (21.3) ЭВМ рассчитывает величину анодного и катодного выходов по току (первое приближение) по формуле

$$BT_K = BT_K(c_i) \quad \text{и} \quad BT_A = BT_A(c_i) \quad (21.26)$$

и далее корректирует ранее найденную величину c_i .

В процессе электролиза ЭВМ периодически опрашивает датчик ампер-часов, датчик числа загрузок-выгрузок, датчик величины площади деталей, счетчик общего рабочего времени, датчики температуры, плотности растворов и других объективных показателей информации, необходимой для контроля и управления процессами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 21.1. Комплексная автоматизация гальванических цехов с применением управляющих вычислительных машин/Згурский В. М., Зальцман Л. Г., Каданер Л. И., Самофолов К. З. Киев: Высшая школа, 1973. 204 с.
- 21.2. Фролов М. Е./ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. XXV, вып. 2. С. 209—215.
- 21.3. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. С. 340.
- 21.4. Саутин С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л.: Химия, 1975. 48 с.
- 21.5. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1971. 496 с.
- 21.6. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике. М.: Машиностроение, 1972. 128 с.
- 21.7. Каданер Л. И., Чегорян А. Л./Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1973. Т. XVI, вып. 3. С. 428—431.
- 21.8. Устройства для автоматизации контроля и регулирования процессов нанесения гальванических покрытий/Друченко В. А., Павловская К. К., Малюк Ю. И., Зубков М. Е. Киев: Институт техн. инф. 1963. 154 с.
- 21.9. Методы контроля и управления гальваническими процессами. Киев.: Госхимиздат, 1963. 49 с.
- 21.10. Згурский В. А., Каданер Л. И./Автоматическое регулирование плотностей тока при нанесении гальванических покрытий с помощью УЭВМ. Киев: Днепр, 1965. С. 27.

СИСТЕМЫ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

22.1. ПРОМЫВКА ДЕТАЛЕЙ

Промывка деталей в гальваническом производстве необходима для удаления с их поверхности химических веществ или продуктов реакций после технологических операций.

Степень отмывки деталей должна удовлетворять двум основным требованиям:

- предотвращение отрицательного воздействия промывной воды на качество самой детали;
- ограничение накопления в технологическом растворе нежелательных примесей, вносимых с деталями.

Как правило, для нужд гальванического производства расходуется вода питьевого качества или вода, прошедшая предварительную подготовку.

В среднем расход свежей воды составляет 30—50 % от ее общего расхода на машиностроительном предприятии.

Нерационально организованный и неконтролируемый процесс промывки может привести к браку изделий, увеличению капитальных и эксплуатационных расходов в гальваническом производстве, существенно осложнить очистку сточных вод.

Необходимо нормировать исходную и промывную воду.

В качестве исходной применяют воду питьевого качества, а также обессоленную или деминерализованную (табл. 22.1).

Деминерализованная вода, используемая в оборотных циклах, приводит к пассивации изделий в технологических ваннах с кислотными блестящими растворами, кроме раствора никелирования.

Наибольшие осложнения возникают при промывке деталей после никелирования, что связано со специфической пассивацией покрытия из-за насыщения деминерализованной воды кислородом. Это нарушает процесс последующего хромирования. Поэтому необходимо добавлять в промывочную ванну перед хромированием свежую воду и проводить активирование в серной кислоте.

В деминерализованной воде медленно смываются хромовые растворы, так как в ней по сравнению со свежей водой отсутствуют бикарбонаты, обладающие нейтрализующим действием.

Качество промывной воды регламентируется допустимыми концентрациями основного химического компонента в конечной ванне промывной операции (табл. 22.2).

Качество промывной воды зависит также от общей культуры производства, конструктивных решений отдельных элементов подвесочного и транспортирующего оборудования и материала промывных ванн. Там, где промывку деталей и улавливание рас-

ТАБЛИЦА 22.1

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДЫ

Источник водоснабжения	Основные показатели качества воды	Область применения
Городской водопровод	Согласно ГОСТ 2874—82	Во всех случаях, не указанных «от узла локальной системы водоподготовки»
От узла локальной системы водоподготовки (обессоленная или деминерализованная вода)	Удельная электропроводность воды до 50 мкСм/см, жесткость до 1,8 ммоль/л	Для промывки перед обработкой в растворах (электролитах), составленных на обессоленной воде, при специальных требованиях к внешнему виду деталей, для особо ответственных деталей, для ванн улавливания

ТАБЛИЦА 22.2

ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДЕ

Компонент или ион раствора (электролита)	Операция, перед которой производится промывка, и характеристика раствора (электролита)	$c_{\text{п}}$ г/л
Общая щелочность в пересчете на едкий натр	Щелочной Кислый или цианидный Перед анодным оксидированием алюминия и его сплавов	0,8 0,1 0,05
Кислота в пересчете на серную	Кислый Щелочной Цианидный Наполнение и пропитка покрытия, сушка	0,1 0,05 0,01 0,01
Соли драгоценных металлов в пересчете на металл $\text{CN}_{\text{общ}}$, Sn^{2+} , Sn^{4+}	Сушка Межоперационная промывка или сушка	0,001 0,01
CNS^- , Cd^{2+}	Межоперационная промывка или сушка	0,015
Cu^{2+} , Cu^+ Ni^{2+} Ni^{3+} Fe^{2+}	Никелирование, сушка Меднение Хромирование или сушка Сушка	0,002 0,02 0,01 0,3
Красители (для окрашивания покрытий Ан. окс.)	Межоперационная промывка или сушка	0,005

творов ведут в ваннах из листового железа, наблюдается накопление взвешенных веществ и солей железа как продуктов коррозии.

Эти процессы особенно интенсивно идут при промывке после кислых растворов. Поэтому для изготовления или футеровки промывных ванн следует применять полиэтиленовые или виниловые материалы.

22.2. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ

Для промывки деталей в цехах металлопокрытий используют холодную, теплую и горячую воду.

Теплую воду (40—50 °С) используют для отмывки деталей после обезжиривания, хромирования, травления легких сплавов, снятия шлама, анодного оксидирования, перед и после операций химического оксидирования черных металлов.

Горячая вода (70—90 °С) необходима во всех случаях перед сушкой. Исключение составляет промывка деталей, хромированных по цинку и кадмию, а также деталей с оксиднофосфатными покрытиями по алюминию.

В остальных случаях применяют холодную воду.

22.3. МЕТОДЫ И СХЕМЫ ПРОМЫВКИ ДЕТАЛЕЙ

22.3.1. ПОГРУЖНОЙ МЕТОД

В цехах металлопокрытий наиболее широко применяют погружной метод, при котором детали промываются в проточных ваннах, заполненных водой до необходимого уровня.

При промывке погружным методом деталей, имеющих пазы, щели, углубления и т. п., а также загружаемых насыпью, необходимо непрерывное перемешивание воздухом (барботирование).

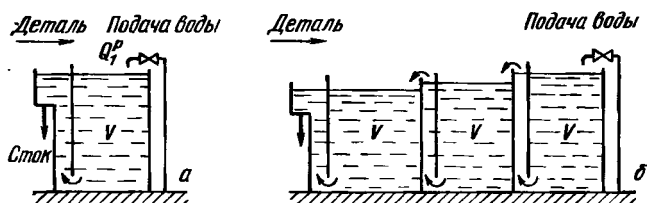


Рис. 22.1. Схемы промывки деталей:
а — одноступенчатая; б — многоступенчатая

Расход воздуха 0,2 л/мин на 1 л объема воды промывной ванны.

Перемешивание допускается не применять при слабых контактах подвесочного оборудования и в случае окисляющихся деталей.

Схема промывки при погружном методе может быть одноступенчатой и многоступенчатой (в зависимости от числа ванн, предусмотренных для одной промывочной операции) (рис. 22.1).

Многоступенчатая промывка может осуществляться прямоточным, противоточным или смешанным способом (рис. 22.2, а—в).

При прямоточном способе каждая ванна имеет самостоятельную систему подачи и отведения воды.

Противоточный способ предусматривает подачу воды в ванну конечной промывки, из которой она, самотеком пройдя через все

остальные ванны (ступени), сбрасывается из первой ступени в сток.

Вода поступает из ванны в ванну по соединительному трубопроводу, смонтированному между ступенями промывки, или переливается через перегородки, разделяющие одну общую ванну промывки на несколько ступеней. При этом перепад уровней между смежными ступенями должен быть не менее 2 см.

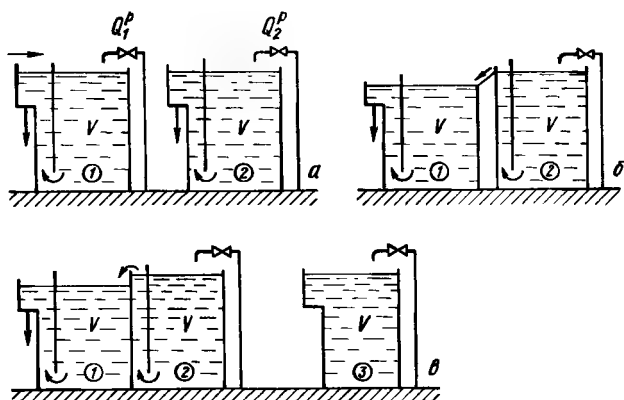


Рис. 22.2. Способы промывки:

а — прямоточная (двухступенчатая); б — противоточная (двухступенчатая); в — смешанная (трехступенчатая)

Все ванны многоступенчатой промывки следует заполнять приблизительно одинаковым объемом воды; необходимо предусматривать перемешивание воды воздухом.

Схема промывки изделий при погружном способе определяется сопоставлением расчетного расхода воды Q_N^p (л/ч) с объемом воды промывной ванны V (л). При этом исходят из следующих условий:

1. $Q_1^p < V$ — одноступенчатая схема промывки;
2. $Q_1^p > V \geq Q_2^p$ — двухступенчатая схема промывки;
3. $Q_1^p > V \geq Q_3^p$ — трехступенчатая схема промывки.

Здесь Q_1^p ; Q_2^p ; Q_3^p — соответственно расчетные расходы воды при одно-, двух- и трехступенчатой промывке.

Каждая из схем промывки при необходимости может включать ванну улавливания.

22.3.2. СТРУЙНЫЙ МЕТОД

Струйный метод применяют для деталей простой конфигурации (линейки, листовые изделия, плоские детали), а также при кратковременной промывке (например, после пассивирования).

Раствор с деталей смывают с помощью душирующих сеток или форсунок. Наиболее эффективной и экономичной является промывка при факельной подаче воды из специально калиброван-

ных форсунок или щелевых отверстий в трубе.

Струйная промывка может также производиться по многоступенчатой схеме (рис. 22.3).

Вода за период одной струйной промывки сжатым воздухом последовательно подается из каждого секционного сборника к детали, а затем, загрязненная смытыми химическими компонентами, сливается в тот же сборник. После многократного использования вода поступает из сборника с наиболее концентрированной водой на восполнение потерь раствора в технологической ванне, а сборник заполняется чистой дистиллированной водой для последней (окончательной) промывки деталей.

Крупногабаритные и сложнопрофилированные детали целесообразно промывать из шланга.

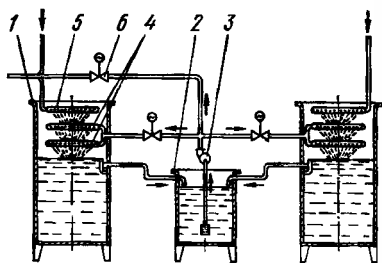


Рис. 22.4. Трехконтурная струйная промывка:

1 — ванна комбинированной промывки; 2 — ванна-сборник промывной воды; 3 — насос для подачи воды в струйные контуры споласкивания деталей промывной водой над технологической ванной и ваннами промывки; 4 — нижняя двухконтурная струйная система споласкивания деталей (промывной водой из сборника 2); 5 — верхний третий контур споласкивания деталей (дистиллированной водой); 6 — электромагнитный вентиль

22.3.3. КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД

Комбинированный метод — последовательно погружной и струйный для одной промывочной операции (при многоступенчатой промывке струйный метод используется в последней ступени) — предназначен для обработки деталей средней и сложной конфигурации, а также для отмывки деталей от трудносмываемых растворов.

Одним из эффективных и экономичных методов комбинированной промывки является многоконтурное струйное споласкивание изделий над ванной, заполненной водой (рис. 22.4).

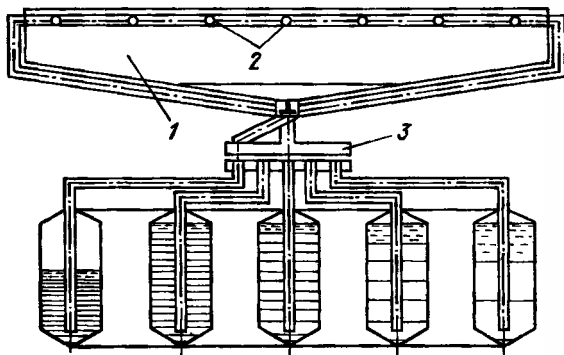


Рис. 22.3. Полуавтоматическая струйная установка:

1 — ванна струйной промывки; 2 — форсунки подачи воды на промывку; 3 — поворотный диск-распределитель для слива к подачи промывной воды; 4 — секция-сборник промывной воды

По указанной схеме вода из ванны, заполненной водой, переливается в сборный бак, а оттуда насосом подается в двухконтурную струйную систему споласкивания деталей над ванной промывки. Третий (верхний) контур предназначается для струйной промывки деталей дистиллированной водой в соответствии с расчетным расходом воды. Избыток промывной воды (иногда после необходимого упаривания) подается в узел приготовления электролита для корректировки и восполнения его потерь в технологической ванне.

22.4. РАСХОД ВОДЫ НА ПРОМЫВНЫЕ ОПЕРАЦИИ

1. Для погружного метода промывки расход воды определяют по формулам:

$$Q_N^p = Q_{уд} F \text{ или } Q_N^p = q \sqrt[N]{k_o} F,$$

где $Q_{уд}$ — удельный расход воды на промывку изделий, л/м²; q — удельный вынос электролита (раствора) из ванны поверхностью деталей, л/м²; k_o — критерий окончательной промывки деталей; N — число ванн (ступеней) промывки; F — промываемая поверхность загрузки ванн, м²/ч.

Это уравнение, несмотря на то, что оно не учитывает дискретности поступления деталей в ванну, может использоваться с допустимыми погрешностями в подавляющем большинстве расчетов, когда соблюдается условие $\alpha \leq 0,2$, где $\alpha = q f_s \sqrt[N]{k_o} / V$ (f_s — площадь единовременной загрузки деталей, м²; V — объем воды в промывной ванне, л).

Удельный вынос электролита характеризуется многими факторами; основные из них: тип загрузки, продолжительность стекания раствора над поверхностью ванны, конфигурация деталей или характер стекания раствора с поверхности деталей, вязкость раствора.

Объем выноса электролита легко определить экспериментально. При проектировании линий гальванопокрытий можно пользоваться укрупненными значениями q (л/м²), учитывая характер и продолжительность стекания раствора с деталей при обработке:

На подвесках, удовлетворительное стекание раствора с деталей, $\tau = 6$ с	0,2
Насыпью в колоколах, барабанах, корзинах, сетках, $\tau = 15$ с:	
удовлетворительное стекание	0,4
плохое стекание	0,5
На подвесках и насыпью в агрессивных растворах (τ не регламентируется)	0,7

К р и т е р и й о к о н ч а т е л ь н о й п р о м ы в к и k_o показывает, во сколько раз следует снизить концентрацию основного компонента электролита (раствора), выносимого поверх-

ностью деталей, до предельно допустимых значений в последней ванне промывкой операции: $k_0 = c_0/c_n$, где c_0 — концентрация основного компонента в электролите (растворе) технологической ванны, после которой производится промывка, г/л; c_n — допустимая концентрация того же компонента в последней ванне промывной операции, г/л.

За основной компонент (ион) электролита (раствора) принимается тот, для которого критерий промывки k_0 является наибольшим.

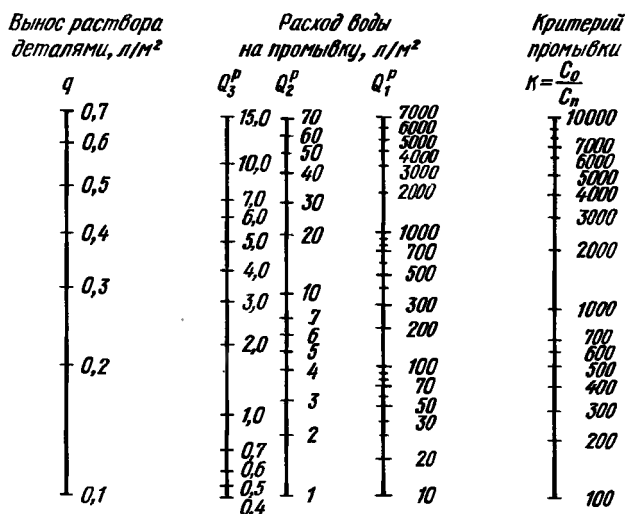


Рис. 22.5. Номограмма для определения расхода воды на промывку

Критерий промывки снижается при установке ванн улавливания. Их целесообразность обуславливается величиной испарения из технологической ванны или экономическими соображениями. Поэтому рекомендуется предусматривать ванны улавливания после хромирования ванн покрытий драгоценными металлами и при суточном испарении раствора (электролита) не менее 20 % объема ванны улавливания.

При установке одной ванны улавливания для корректировки значений критерия промывки вводят коэффициент 0,4; двух 0,15 и трех 0,06.

Производительность линий — F определяется уровнем автоматизации и серийностью производства.

Для автоматизированных линий и крупносерийного производства значение F принимают по максимальной производительности.

При индивидуальном и мелкосерийном производстве значение F принимают по фактической производительности.

Удельные расходы воды при погружном методе промывки (л/м²) можно определить по номограмме (рис. 22.5).

Сначала находят по номограмме Q_F и проверяют условие $Q_F \leq V$. Если оно соблюдается, то принимается одноступенчатая промывка. В противном случае подобным образом проверяются условия для двух- или трехступенчатой промывки (см. выше) и таким образом выбирают схему промывки и принимают для нее расчетный расход воды.

При прямоточной многоступенчатой промывке Q_N^p пропорционально числу ванн N .

Для струйного метода промывки расход воды рассчитывают в зависимости от типа форсунки и давления воды в подающем трубопроводе.

Для наиболее приемлемого факельного типа струн расход воды $Q_{стр}$ (л/мин) устанавливают калибровкой щели b (мм), углом распыления α и давлением P (МПа). При $b = 0,25$ мм расход воды $Q_{стр}$ в зависимости от давления в сети можно принять следующим:

P , мПа	100	150	180	200	250	300
α , град	65	70	72	73	78	81
$Q_{стр}$, л/мин	3,1	3,6	3,9	4,1	4,6	5,0

Для комбинированного метода промывки расход воды рассчитывают в зависимости от количества контуров струйной промывки над ванной промывки и принимают аналогично расчетам при каскадной многоступенчатой промывке (каждый контур — ступень промывки).

22.5. КОНТРОЛЬ И РЕГУЛИРОВАНИЕ РАСХОДА ВОДЫ

Для регулирования расхода воды вручную на стояке, подводящем воду к промывной ванне, устанавливают в последовательности сверху — вниз): ротаметр, вентиль — регулятор расхода воды и ограничитель расхода. В качестве ограничителя расхода можно использовать вентиль со снятым штурвалом, которым пользуются только при изменении рабочей программы гальванической линии.

Наиболее простой и эффективной для стационарных линий является механическая система регулирования подачи воды (МСР), разработанная в МЭНИЛ Минводхоза СССР. Ее можно использовать для любого метода промывки изделий.

Для высокопроизводительных линий металлопокрытий целесообразна автоматизация промывки деталей с помощью реле времени, концевых выключателей, установленных у промывных ванн автоматов и по электрической проводимости промывной воды. Последний метод особенно эффективен при длительном или нестабильном изменении концентрации раствора (электролита) в промывных ваннах, что связано со следующими факторами: колебанием давления в водопроводной сети, частым изменением типа и поверхности деталей, установкой непроточных ванн.

При периодической остановке автоматов отключать воду в линии можно с помощью системы автоматического регулирования расхода воды САР, разработанной также в МЭНИЛ Минводхоза СССР.

Обе указанные системы просты в изготовлении и могут выполняться непосредственно силами завода.

22.6. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Сточные воды, образующиеся при нанесении гальванических покрытий и при применении других видов химической и электрохимической обработки металлов (травление, пассивирование, анодирование, электрополировка), содержат различные токсичные химические продукты — свободные минеральные кислоты и щелочи, цианидные соединения, соединения шестивалентного хрома, соли меди, никеля, цинка, кадмия и других металлов. Сброс этих сточных вод в открытые водоемы или в городские канализационные сети без соответствующей очистки недопустим. Вместе с тем содержащиеся в производственных сточных водах химические продукты имеют значительную ценность, и их извлечение и повторное использование в производстве может дать значительный экономический эффект.

Состав сточных вод гальванических производств весьма разнообразен и зависит от видов покрытий и состава применяемых технологических растворов и электролитов. По концентрации растворенных веществ сточные воды гальванических производств делят на две основные группы: малоконцентрированные, образующиеся в различных промывочных операциях, и высококонцентрированные, представляющие собой отработанные технологические растворы и электролиты.

По химическому составу сточные воды гальванических производств разделяют на три основные группы: 1) сточные воды, содержащие цианидные соединения; 2) сточные воды, содержащие соединения шестивалентного хрома; 3) сточные воды, содержащие минеральные кислоты или щелочи, а также соли тяжелых металлов.

Сточные воды каждой из указанных групп отводят и обрабатывают отдельно.

22.7. РЕАГЕНТНЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

22.7.1. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЦИАНИДОВ

Очистка сточных вод от цианидов реагентными способами, которые в настоящее время имеют наибольшее практическое применение на предприятиях, сводится к превращению этих высокоток-

сичных соединений в малотоксичные продукты (обычно цианаты). Для этой цели используют различные реагенты-окислители. Наиболее широко применяются реагенты, содержащие активный хлор (хлорная известь, гипохлорит кальция или натрия, хлорная вода). Реакции окисления простых и комплексных цианидов активным хлором протекают с наибольшей скоростью в щелочной среде ($pH = 10,5 \div 12$).

При наличии в воде простых цианидов, а также комплексных цианидов цинка и кадмия доза активного хлора составляет 2,73 мг/мг цианида; при наличии комплексных цианидов меди эта доза увеличивается до 3,18 мг/мг цианида. Наличие в обработанной воде 2—3 мг/л остаточного активного хлора служит гарантией полноты окисления простых цианидов, а также комплексных цианидов меди, цинка и кадмия. Содержащиеся в сточных водах $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионы при обработке активным хлором окисляются до $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов. Окислительная деструкция комплексных цианидов железа активным хлором с образованием цианатов происходит только при нагреве сточных вод до $\geq 70^\circ C$.

При применении хлорной извести или гипохлорита кальция используют 5 %-ные по активному хлору рабочие растворы реагентов; при применении гипохлорита натрия возможно использование более концентрированных рабочих растворов.

Очищаемые сточные воды смешивают с реагентами механическим или гидравлическим способом (перемешивание сжатым воздухом допускается только при обеспечении полной герметичности реактора). Необходимое время контакта сточных вод с реагентами при хорошем перемешивании реакционной смеси составляет 3—5 мин.

В связи со значительным дефицитом реагентов, содержащих активный хлор, целесообразно обезвреживание цианосодержащих сточных вод с помощью растворов гипохлорита натрия, получаемых на месте электролизом растворов хлорида натрия.

Для окисления цианидов в сточных водах можно использовать и другие реагенты-окислители: пероксид водорода, перманганат калия, газообразные озон и кислород.

Использование пероксида водорода целесообразно для обезвреживания относительно концентрированных (концентрация $CN^- \geq 1$ г/л) сточных вод, имеющих величину $pH = 10 \div 11$. В этом случае необходимая доза пероксида водорода составляет 5,5—6,5 г/г цианида. Окисление цианидов каталитически ускоряется в присутствии соединений меди. Продуктами окисления цианидов являются цианаты.

Быстрое окисление цианидов (также до цианатов) в сточных водах достигается при их обработке озоном (в виде озono-воздушной смеси) при величине $pH \geq 10$. Необходимая доза озона составляет 1,8 г/г цианид-иона. При обработке сточных вод озоном в присутствии гранулированных активных углей и солей меди (II) необходимая доза озона снижается в 2—2,8 раза.

Эффективное окисление простых и комплексных цианидов в сточных водах достигается также при их обработке техническим кислородом в присутствии катализаторов — активных углей.

22.7.2. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Соединения шестивалентного хрома (хромовая кислота и ее соли) применяются при нанесении гальванических хромовых покрытий, при химической обработке (травление, пассивирование) поверхности стальных изделий и изделий из медных сплавов, оцинкованных и кадмированных стальных изделий, при электрохимической обработке (анодировании) изделий из алюминия и его сплавов, при электрополировке стальных изделий. Высокотоксичные соединения шестивалентного хрома содержатся в образующихся в этих процессах промывных сточных водах, а также в отработанных технологических растворах.

Реагентный способ очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома используется при работе установок непрерывного и периодического действия.

Сточные воды обрабатывают в две ступени: 1) восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного; 2) осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида.

В качестве реагентов-восстановителей наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты — сульфит (Na_2SO_3), бисульфит (NaHSO_3) и пиросульфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

Скорость и полнота реакций восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} в большой мере зависят от величины pH реакционной смеси. Наибольшая скорость реакций восстановления достигается в кислой среде при $\text{pH} = 2 \div 2,5$, что обычно требует дополнительного подкисления сточных вод. Такое подкисление проводят 10—15 %-ными растворами серной кислоты (возможно использование растворов других минеральных кислот). Соли сернистой кислоты добавляют к сточным водам в виде 10 %-ных водных растворов. Доза реагента зависит от исходной концентрации Cr^{6+} в сточной воде и величины pH реакционной среды. В табл. 22.3 приведены найденные экспериментальным путем необходимые дозы бисульфита натрия при обработке сточных вод с различной исходной концентрацией Cr^{6+} и различной величине pH.

При применении пиросульфита натрия необходимые дозы реагента принимают в 1,8 раза меньшими, чем в случае использования бисульфита натрия.

В качестве реагентов-восстановителей можно использовать отходы металлического железа (в виде стальной стружки, скрапа и т. п.), а также сульфат двухвалентного железа.

В первом случае подкисленные до $\text{pH} < 2$ сточные воды фильтруют через находящийся в реакторе слой железной стружки. Во втором случае раствор сульфата железа (в виде 10 %-ного

**НЕОБХОДИМЫЕ ДОЗЫ БИСУЛЬФИТА НАТРИЯ
ПРИ ОБРАБОТКЕ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ
ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА**

Исходная концентрация Cr^{6+} , мг/л	Дозы бисульфита натрия, г/г Cr^{6+} при pH				
	1	2	3	4	5
10	8	9	9,3	10,6	12
20	6,5	8	8,4	10,3	11
40	6,1	7,2	8	8,5	9,6
60	5,5	6,5	7,3	8,0	8,6
80	5,2	6,2	7	7,4	8,2
100	5	5,6	6,5	6,2	6,4
200	4	5	5,5	6,1	6,3
300	4	5	5,4	6	6,2
400	4	4,6	5,3	5,6	6,0
500	4	4,5	5,3	5,5	6,0
600	4	4,4	5,3	5,5	6
700	4	4,4	5,2	5,5	5,6
800	4	4,3	5,1	5,4	5,5
900	4	4,2	5,0	5,3	5,4

водного раствора) вводят в реактор, в который поступают сточные воды. В отличие от солей сернистой кислоты восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} солями двухвалентного железа протекает с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах. Поэтому в случае применения сульфата железа (II) в качестве реагента-восстановителя предварительное подкисление сточных вод не требуется, а для полного восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} необходим лишь незначительный избыток реагента (~5 % от стехиометрического количества) независимо от исходной концентрации Cr^{6+} в сточных водах и величины pH.

Недостатком использования сульфата, а также гидроксида железа (II) в качестве реагентов-восстановителей по сравнению с солями сернистой кислоты является более чем 4-кратное увеличение содержания твердой фазы в осадках, образующихся при непосредственной обработке сточных вод реагентами-восстановителями или при последующей нейтрализации сточных вод щелочными реагентами, поскольку на 1 массовую часть осадка гидроксида хрома дополнительно образуется 3,12 массовых частей осадка гидроксида железа (III).

В качестве реагентов для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} можно также применять пероксид водорода (реакция восстановления Cr^{6+} протекает в кислой среде), сернистый газ, гидразин (реакция восстановления Cr^{6+} гидразином протекает в нейтральной или слабощелочной среде).

При обработке хромсодержащих сточных вод на установках периодического действия рекомендуется использовать два реактора, причем полезный объем каждого из реакторов следует при-

нимать равным расчетному часовому расходу сточных вод. При обработке сточных вод на установках непрерывного действия полезную емкость реактора рекомендуется принимать равной 30-мин расчетному расходу.

После осуществления реакций восстановления Cr^{6+} в кислой среде сточные воды подвергают нейтрализации с целью осаждения Cr^{3+} в виде гидроксида. На установках непрерывного действия нейтрализацию кислых сточных вод, содержащих Cr^{3+} , осуществляют после их предварительного смешивания с другими кислыми и щелочными сточными водами гальванических производств. Однако на некоторых установках периодического действия хромсодержащие сточные воды нейтрализуют отдельно от сточных вод других видов. Для нейтрализации обычно используют известковое молоко, в более редких случаях — соду и едкий натр. Во всех случаях протекает химическая реакция образования гидроксида хрома (III). Оптимальная величина pH для осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ составляет 8,5—9.

22.7.3. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД И ИХ ОЧИСТКА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Сточные воды гальванических производств, как правило, содержат растворенные минеральные кислоты (серную, соляную и др.) или растворенные основания (едкий натр, едкое кали, гидроксид аммония и др.), а также растворенные соли тяжелых металлов (железа, меди, цинка, алюминия и др.). При нейтрализации сточных вод происходит удаление из них как свободных кислот и оснований, так и ионов тяжелых металлов в результате их перевода в труднорастворимые соединения — гидроксиды или основные карбонаты.

Нейтрализация кислых сточных вод проводится с помощью различных щелочных реагентов (гидроксиды кальция, натрия, магния, оксид кальция, карбонат натрия), нейтрализация щелочных сточных вод — с помощью растворов минеральных кислот (обычно серной или соляной).

В зависимости от видов ионов тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах, их нейтрализацию проводят до конечной величины pH в пределах 6,5—9. В табл. 22.4 приведены значения pH, соответствующие началу и окончанию осаждения гидроксидов металлов в водных растворах.

При нейтрализации кислых сточных вод известковым молоком, содержащим значительное количество известняка, а также растворами соды некоторые ионы тяжелых металлов (цинк, медь и др.) осаждаются в виде соответствующих основных карбонатов. Последние труднее растворяются в воде, чем соответствующие гидроксиды. Поэтому при образовании основных карбонатов происходит более полное удаление из воды ионов тяжелых металлов. Основные карбонаты большинства металлов начинают

ТАБЛИЦА 22.4

ВЕЛИЧИНЫ pH ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Вид катиона	Величина pH	
	начало осаждения *	полное осаждение **
Железо (II)	7,5	9,7
Железо (III)	2,3	4,1
Цинк (II)	6,4	8,0
Хром (III)	4,9	6,8
Никель (II)	7,7	9,5
Алюминий (III)	4,0	5,2
Кадмий (II)	8,2	9,7

* Исходная концентрация осаждаемого иона 0,01 моль/л. ** Величина pH полного осаждения соответствует остаточной концентрации иона металла 10^{-5} моль/л.

осаждаться при более низких значениях pH, чем соответствующие гидроксиды.

Практикой очистки сточных вод установлено, что при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при одной и той же величине pH достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из ионов металлов в отдельности.

Нейтрализация сточных вод производится на установках непрерывного или периодического действия. В состав нейтрализационной установки входят усреднитель, реакционная камера (реактор), резервуары для приготовления и хранения рабочих растворов реагентов, дозирочные устройства, приборы для управления и контроля процессов очистки сточных вод, отстойник для осветления обработанной воды, узел обезвоживания образующихся осадков.

Полезную емкость реактора следует принимать равной 30-мин расходу нейтрализуемых сточных вод (с учетом расхода предварительно обезвреженных хром- и цианосодержащих сточных вод).

Реакционная камера должна быть оборудована устройством для механического, гидравлического или воздушного перемешивания реакционной смеси, а также системой автоматического регулирования дозировки реагентов (по величине pH обработанной воды).

Для ускорения осветления нейтрализованных сточных вод рекомендуется добавлять к ним синтетический флокулянт — полиакриламид (в виде 0,1 %-ного раствора) в дозе 2—3 мг/л сточных вод. Добавление полиакриламида к сточным водам рекомендуется проводить перед их поступлением в отстойник (после их выхода из камеры реакции).

Продолжительность осветления сточных вод в отстойнике составляет 1,5—2 ч. Для снижения влажности осадка, образующегося в отстойнике, рекомендуется его дополнительное уплотнение в осадкоуплотнителе в течение 8—24 ч.

22.8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

22.8.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЦИАНИДОВ

Способ заключается в электролизе сточных вод в открытых бездиафрагменных электролизерах с использованием анодов из графитированного угля и других анодных материалов, не подвергающихся электролитическому растворению (магнетит, диоксиды рутения или свинца, нанесенные на титановую основу и др.), и катодов из углеродистых и легированных сталей.

В процессе электролиза сточных вод происходит электрохимическое окисление CN^- -ионов, а также комплексных анионов, содержащих CN -группы ($[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ и др.). В результате образуются цианат-ионы. На катоде происходит разряд H^+ -ионов с образованием газообразного водорода, а также разряд ионов Cu^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} с образованием катодных осадков соответствующих металлов.

Для повышения электрической проводимости сточных вод, снижения расхода электроэнергии, а также интенсификации процесса окисления цианидов к сточным водам предварительно добавляют минеральные соли, преимущественно хлорид натрия. В последнем случае, помимо прямого электрохимического окисления цианидов на аноде, происходит их окисление атомами (молекулами) хлора, образующимися на аноде в результате электрохимического разложения хлорида натрия.

Электролиз сточных вод проводят при анодной плотности тока $0,5-2 \text{ А/дм}^2$. К сточным водам предварительно добавляют хлорид натрия в количестве $5-10 \text{ г/л}$. Степень очистки сточных вод от цианидов достигает 100% . В виде катодных осадков извлекается $60-80 \%$ металлов, содержащихся в сточных водах. Остальное количество металлов удаляется из сточных вод в виде гидроксидов.

Удельный расход электроэнергии для обезвреживания сточных вод, содержащих 200 мг/л цианидов, составляет $\sim 40 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$.

Величина рабочего тока при работе электролизеров проточного типа ориентировочно может быть определена по формуле: $I = 2,06 c_0 q / \eta$, где c_0 — исходная концентрация цианидов в сточных водах, г/м^3 ; q — расход сточных вод, протекающих через электролизер, $\text{м}^3/\text{ч}$; $2,06$ — коэффициент удельного расхода электричества ($\text{А} \cdot \text{ч/г CN}^-$); η — выход по току (принимается равным $0,6-0,8$).

Способ пригоден для обезвреживания любых сточных вод и отработанных технологических растворов, содержащих цианистые соединения (кроме комплексных цианидов железа), и наиболее экономичен при концентрации цианидов $\geq 200 \text{ мг/л}$. Поэтому применять способ целесообразно для обезвреживания

сточных вод, образующихся при многократном использовании воды в производстве (многоступенчатая каскадно-противоточная промывка изделий) и содержащих цианиды в повышенных концентрациях.

22.8.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Метод катодного восстановления

Электрохимическое восстановление шестивалентного хрома в сточных водах осуществляется путем их фильтрования через пористые (засыпные) катоды из активированного угля марки АГ-3 и протекает в соответствии с реакцией:



Фильтрование сточных вод через пористый катод осуществляется в горизонтальном или вертикальном (сверху вниз) направлении. Аноды могут иметь форму плит или стержней из графитированного угля (ГОСТ 11256—73), или представляют собой емкости с гранулированным графитом или активированным углем. Анодное и катодное пространство электролизера разделяют инертными диафрагмами (стекловолокно, хлориновая ткань, мипор, мипласт и др.).

Рабочая катодная плотность тока (габаритная) составляет 0,12 А/дм². При такой плотности обеспечивается безопасный режим работы электролизера благодаря отсутствию выделения на катоде газообразного водорода.

Для снижения энергозатрат сточные воды перед электрохимической обработкой подвергают подкислению серной кислотой до достижения общей кислотности (и концентрации сульфатов) ~40 ммоль/л на каждые 200 мг/л содержащегося в ней шестивалентного хрома. С увеличением исходной концентрации шестивалентного хрома в сточных водах снижают удельную гидравлическую нагрузку на единицу объема пористого катода. Последняя варьируется в интервале от 0,85 м³/(м³·ч) (исходная концентрация шестивалентного хрома 500 мг/л) до 3,9 м³/(м³·ч) (исходная концентрация шестивалентного хрома 10 мг/л).

Обработку сточных вод проводят при рабочем напряжении 4—8 В. Расход электроэнергии при обработке сточных вод составляет 2,8—3,2 кВт·ч на 1 кг содержащегося в них шестивалентного хрома.

Метод с использованием стальных электродов

При электролизе хромсодержащих сточных вод с использованием стальных электродов происходит химическое восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - и CrO_4^{2-} -ионов ионами Fe^{2+} , образующимися при электролитическом растворении стальных анодов, а также гидроксидом

железа (II), образующимся в обрабатываемой воде при взаимодействии Fe^{2+} и OH^- -ионов при $\text{pH} \geq 5,5$. Некоторое количество CrO_4^{2-} - и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов восстанавливается до ионов Cr^{3+} в результате катодных электрохимических процессов. При электрохимической обработке сточных вод происходит повышение величины их pH, образование гидроксидов железа (II) и (III) и хрома (III), а также гидроксидов других тяжелых металлов, ионы которых могут содержаться в сточных водах.

Способ наиболее целесообразно применять при исходной концентрации Cr^{6+} в сточных водах ≤ 100 мг/л, их pH в пределах 3—6 и исходном солесодержании $\geq 0,3$ г/л. При исходной концентрации $\text{Cr}^{6+} > 100$ мг/л к обрабатываемым сточным водам необходимо предварительно добавлять хлорид-ионы (например, в виде хлорида натрия) до достижения соотношения между концентрациями Cl^- и $\text{Cr}^{6+} \geq 1:1$, чтобы предотвратить пассивацию стальных анодов.

При обработке сточных вод гальванопроизводств, содержащих 20—100 мг/л Cr^{6+} , в электролизерах проточного типа удельный расход электроэнергии составляет обычно 2—6 кВт·ч/м³ обрабатываемой воды.

Технологическая схема производственной установки для обработки сточных вод включает двухсекционный резервуар-усреднитель сточных вод, электролизер в комплекте с источником постоянного электрического тока, отстойник для осветления обработанной воды, насос для перекачки сточных вод, баки для приготовления растворов поваренной соли и щелочных реагентов для корректировки величины pH обработанной воды перед ее осветлением (в случае необходимости).

22.8.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотренный выше электрохимический способ очистки сточных вод от шестивалентного хрома с использованием электродов используют также для очистки сточных вод гальванопроизводств от ионов тяжелых металлов. При обработке общего стока гальванического производства, в котором содержание Cr^{6+} значительно превышает содержание ионов тяжелых металлов, как правило, достигается высокая степень очистки и от ионов этих металлов уже при расходе электроэнергии и металлического железа, необходимых только для удаления из сточных вод Cr^{6+} . В тех случаях, когда в общем потоке сточных вод гальванического производства соединения шестивалентного хрома не преобладают, достаточно высокая степень очистки сточных вод от наиболее часто содержащихся в них ионов тяжелых металлов (цинк, медь, никель, кадмий) достигается при исходной величине pH сточных вод, близкой к величине pH начала образования соответствующих гидроксидов металлов, а также при условии перевода в раствор определенного количества Fe^{2+} -ионов.

Исходная величина рН сточных вод при их очистке от ионов цинка и меди должна составлять $\geq 5,5$, при очистке от ионов никеля и кадмия $\geq 6,5$. Ориентировочный удельный расход металлического железа для удаления 1 г Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} при указанных исходных величинах рН сточных вод составляет соответственно 2,5—3; 3—3,5; 4—4,5 и 5,5—6. При соблюдении указанных условий и исходной концентрации каждого из ионов тяжелых металлов, не превышающей 50 мг/л, степень очистки от них сточных вод составляет 90—95 %. При необходимости осуществляют доочистку с помощью щелочных реагентов (подщелачивание сточных вод до рН = 8÷8,5) или сульфида натрия. Технологическая схема очистных сооружений, необходимых для электрохимической обработки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, аналогична схеме, используемой для очистки хромсодержащих сточных вод.

22.8.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Разработаны и действуют электролизеры для электрохимической нейтрализации (изменения величины рН) сточных вод гальванического производства. Эти электролизеры целесообразно использовать для обработки сточных вод вместе с электрохимическими аппаратами, предназначенными для удаления из воды шестивалентного хрома (с частичным удалением ионов тяжелых металлов). Остаточные концентрации ионов тяжелых металлов в обработанной воде не превышают допустимых при сбросе в городскую канализацию (на сооружения биологической очистки).

Разработана также технологическая схема очистки общего потока сточных вод гальванических производств, включающая усреднитель-накопитель, электрокоагулятор с газовым слоем, флотатор-осветлитель, фильтр, диафрагменный электролизер (электрокорректор величины рН).

22.9. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Способ электролиза можно использовать для удаления растворенных солей, а также небольших количеств свободных кислот и щелочей из производственных сточных вод гальванических и других производств, связанных с химической и электрохимической обработкой металлов. Способ целесообразно использовать для обработки воды с исходной концентрацией солей 2,5—15 г/л. При этом остаточная концентрация минеральных солей в обработанной воде составляет $\geq 0,5$ г/л. Более глубокая очистка сточных вод электродиализом нецелесообразна с экономической точки зрения.

Опыт применения электродиализа для очистки (обессоливания) сточных вод гальванических производств пока незначи-

лен, поэтому перед проектированием электродиализных установок в каждом конкретном случае необходимо проводить экспериментальные исследования для выяснения технической и экономической целесообразности электродиализной очистки сточных вод, выявления оптимальных технологических параметров обработки воды и т. д.

Недостатком метода является необходимость предварительной обработки воды для удаления из нее некоторых примесей (ионы железа, марганца, кальция, органические вещества), вызывающих образование твердых отложений на ионитовых мембранах, снижение их проницаемости для ионов определенного знака заряда и селективности («отравление мембран»).

22.10. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД СПОСОБОМ ГИПЕРФИЛЬТРАЦИИ (ОБРАТНОГО ОСМОСА)

Очистка сточных вод этим способом основана на их фильтровании под давлением через полупроницаемые полимерные (ацетицеллюлозные, полиамидные и др.) мембраны, пропускающие воду, но задерживающие ионы растворенных в воде солей.

При гиперфильтрационной обработке сточных вод получают фильтрат — чистую воду, которая может быть возвращена в оборотную систему водоснабжения, и концентрат — концентрированный водный раствор веществ, содержащихся в исходных сточных водах. Последний подлежит утилизации или дальнейшей переработке. Известны четыре типа конструкций гиперфильтрационных аппаратов: а) типа фильтрпресс (корпусная и бескорпусная модели); б) с трубчатыми мембранами; в) с мембранами, свернутыми в рулон; г) с мембранами в виде полых волокон.

22.11. ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

При ионообменной очистке из сточных вод гальванических производств обычно удаляют соли тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов, свободных минеральных кислот и щелочей, а также некоторых органических веществ.

Очистку сточных вод производят с помощью синтетических ионообменных смол (ионитов), представляющих собой практически нерастворимые в воде полимерные материалы, выпускаемые в виде гранул величиной 0,2—2 мм. В составе молекулы ионита имеется подвижный ион (катион или анион), способный в определенных условиях вступать в реакцию обмена с ионами аналогичного знака заряда, находящимися в водном растворе (сточной воде). В соответствии со способностью обменивать свои подвижные ионы на катионы или анионы все иониты делятся на две группы: катиониты и аниониты. Различают сильно- и слабокислотные катиониты (в H^+ - или Na^+ -форме), сильно- и слабоосновные катиониты (в H^+ - или Na^+ -форме), сильно- и слабо-

основные аниониты (в OH^- - или солевой форме), а также иониты смешанного типа.

Иониты загружают в фильтры различных конструкций. Наибольшее распространение получили металлические ионообменные фильтры (диаметр 2,6 м), серийно выпускаемые таганрогским заводом «Красный котельщик» и бийским котельным заводом.

Ионообменную очистку сточных вод осуществляют путем их последовательного фильтрования через катиониты (в H^+ -форме) и аниониты (в OH^- -форме). При наличии в воде анионов сильных и слабых кислот анионирование ведут в две ступени, извлекая сначала анионы сильных кислот на слабоосновных анионитах, а затем анионы слабых кислот на сильноосновных анионитах.

В процессе очистки сточных вод происходит насыщение ионитов катионами или анионами. Обменная емкость сильноокислотных катионитов и сильноосновных анионитов по отношению к различным ионам остается постоянной в широком интервале значений pH. Обменная емкость слабоокислотных катионитов и слабоосновных анионитов в большой степени зависит от величины pH и максимальна для первых в щелочной среде ($\text{pH} > 7$), а для вторых — в кислой среде ($\text{pH} < 7$).

Насыщенные иониты подвергают регенерации, перед которой их взрыхляют очищенной водой с интенсивностью 3—5 л/(с·м²). Регенерацию катионитов осуществляют 2—8 %-ными растворами минеральных кислот, регенерацию анионитов — 2—6 %-ными растворами едких щелочей. После регенерации проводят отмывку ионитов. Растворы, образующиеся при регенерации ионитов (элюаты), подвергают дальнейшей переработке с целью утилизации содержащихся в них ценных химических продуктов (например, солей цветных металлов) или нейтрализации.

Принципиально возможны три варианта ионообменной очистки сточных вод гальванических производств:

1) очистка сточных вод, образующихся в отдельных технологических процессах (меднение, никелирование, хромирование и т. д.);

2) очистка общего стока цеха или участка гальванических покрытий;

3) очистка сточных вод, подвергнутых предварительному обезвреживанию с помощью химических реагентов для удаления из них минеральных солей.

Предпосылками применения ионообменного способа очистки сточных вод в условиях промышленных предприятий являются трудности в техническом водоснабжении гальванических производств, высокая жесткость или минерализованность используемой для технического водоснабжения воды из природных источников, повышенные требования к качеству очищенных сточных вод, сбрасываемых в водоприемники.

С экономической точки зрения наиболее целесообразна ионообменная очистка не общего стока гальванического производства,

а сточных вод, образующихся в отдельных технологических процессах и операциях и содержащих соли как можно меньшего количества металлов и кислот. В этом случае переработка и возврат в производство концентрированных растворов, образующихся при регенерации ионитов и содержащих различные химические продукты, вызывает наименьшие трудности.

Однако в отдельных случаях возможны и другие варианты ионообменной очистки сточных вод. Ионообменный метод применим в основном для очистки сточных вод с общим солесодержанием до 3 г/л. Увеличение солесодержания воды снижает экономичность способа из-за снижения продолжительности межрегенерационного цикла работы ионитов и повышения расхода химикатов на их регенерацию.

22.12. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

Гальваническое производство относится к разряду весьма опасных источников загрязнения окружающей среды. Поэтому в перспективе необходимо рассматривать варианты бессточных систем водопользования с максимально возможным сокращением расхода свежей воды на промывку деталей.

Очевидно, дальнейшее их развитие сдерживается рядом технико-экономических факторов и прежде всего увеличением производственных площадей и затратами на внедрение оборотных систем. Следует, однако, отметить, что, сопоставляя бессточную систему с прямоточной, как правило, для последней не учитывают значительных затрат на системы подачи воды и промывки деталей.

Другое важное преимущество внедрения бессточных систем — их экологическая чистота, что пока не поддается точной экономической оценке.

Сточные воды гальванического производства, даже очищенные до остаточных концентраций загрязняющих компонентов, соответствующих их ПДК в воде водоема, оказывают неблагоприятное воздействие на ихтиофауну и самоочищающую способность реки. Так, для водных организмов наиболее токсичны нитраты и хлориды алюминия; сульфаты меди, никеля и кадмия; соединения шестивалентного хрома (особенно хромовая кислота). У многих низших организмов нарушается нормальное развитие при концентрации этих соединений от 0,01 до 0,1 мг/л, а гибель иногда отмечалась при концентрации 0,02 мг/л.

Наиболее вредными по воздействию на ихтиофауну являются соединения меди, а на самоочищающую способность водоема весьма отрицательное влияние оказывают ионы тяжелых металлов.

Соединения меди в речной воде, поступающей на орошение сельскохозяйственных культур, вызывают нежелательные побочные явления при выращивании цитрусовых и корнеплодов

уже при концентрации 0,1 мг/л, для льна с 0,5 мг/л, злаковых и бобовых культур с 1,0 мг/л.

При концентрациях загрязнений в сточных водах цехов металлопокрытий в диапазоне 0,1—50 мг/л нарушается эксплуатация сооружений биологической очистки, задерживается образование активного ила, ухудшается эффект очистки сточных вод.

Вредное воздействие отдельных составляющих сточных вод b на водоем (или городские сооружения очистки) можно определить через «приведенный сток».

$$b = Q_{\text{от}} \frac{c_{i\phi}}{c_{i \text{ пдк}}} = \frac{g_{i\phi}}{c_{i \text{ пдк}}},$$

где $Q_{\text{от}}$ — объем сточных вод, млн. м³/год; $c_{i\phi}/c_{i \text{ пдк}}$ — отношение фактической концентрации загрязнения в стоке к своей ПДК в воде водоема; $g_{i\phi}$ — фактический объем загрязнения, т/год.

Для сравнительной оценки различных видов сточных вод, содержащих n компонентов веществ, определяют суммарный показатель вредности B :

$$B = Q_{\text{от}} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{c_{i\phi}}{c_{i \text{ пдк}}} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{g_{i\phi}}{c_{i \text{ пдк}}}.$$

В тех случаях, когда в воде водоема наблюдается превышение ПДК по отдельным ингредиентам необходимо устанавливать нормативный объем нагрузки загрязняющего вещества на водоем $g_{i \text{ норм}}$

$$g_{i \text{ норм}} = g_{i\phi} k_{Q_p} \frac{c_{i \text{ пдк}}}{c_{i \text{ ств}} - c_{i \text{ фон}}},$$

где k_{Q_p} — отношение объема речного стока маловодного года к среднегодовому объему в период наблюдений; $c_{i \text{ ств}}$ — концентрация ингредиента в ближайшем контрольном пункте ниже сброса сточных вод, мг/л; $c_{i \text{ фон}}$ — фоновая концентрация ингредиента в контрольном пункте выше сброса сточных вод, мг/л.

С помощью этой формулы можно перейти к расчету объема сокращения нагрузки сточных вод с фактической до нормативной Δg_i :

$$\Delta g_i = g_{i\phi} \left[1 - k_{Q_p} \frac{c_{i \text{ пдк}}}{c_{i \text{ ств}} - c_{i \text{ фон}}} \right].$$

Мероприятия по сокращению нагрузки на водоем можно планировать на долгосрочный период и контролировать, например, каждые пять лет.

Экологический эффект (экономический + экологический) Ξ (т/млн. руб) от проведения водоохранных мероприятий можно определить по формуле:

$$\Xi = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta g_i / \sum_{i=1}^{i=n} \frac{c_{i\phi} > \text{пдк}}{c_{i \text{ пдк}}} \Pi.$$

где $C_{if} >_{\text{ндк}}$ — фактическая концентрация i -того ингредиента, превышающая ПДК в воде водоема, мг/л; Π — приведенные затраты на систему водного хозяйства (водоснабжение + промывка деталей + очистка сточных вод), млн. руб/год.

Наибольший экологический эффект достигается внедрением бессточных систем водоиспользования. Для этих работ следует отметить три основных направления:

1. Создание замкнутых систем водоиспользования при специальной концентрации промывных вод для восполнения потерь раствора в технологических ваннах.

2. Возврат только очищенной воды на промывку изделий.

3. Регенерация или утилизация ценных веществ, содержащихся в стоке, и возврат очищенной воды на промывку изделий.

К первой группе относятся разработки, основанные на совершенствовании промывных систем и их строгой взаимоувязке с технологией производства (см. рис. 22.3; 22.4) или создание многокаскадных (3—4 ступеней) промывных операций погружным способом.

Многокаскадные системы промывки более трудоемки и дороже в эксплуатации по сравнению с традиционно применяемыми прямоточными, однако позволяют значительно (в 100—350 раз) сократить расход воды и себестоимость (в 15—20 раз) промывки 1 м² покрытия.

Ко второй группе относятся системы, основанные на обработке смешанного стока (ионообменная, интегрированная: реагентная + ионообменная и т. п.) с последующим возвратом очищенной воды на промывку изделий.

Основной, наиболее распространенный способ обработки смешанных вод, — ионообмен позволяет на 90—95 % сократить расход свежей воды (ВАЗ) и обеспечить для промывки деталей высококачественную деминерализованную воду. Однако стоимость такой воды довольно высока. Тем не менее оборотные циклы с ионообменными установками окупаются за 4—5 лет.

К третьей группе относятся сорбционные методы очистки, их разработка предусматривает подбор селективных смол для избирательного извлечения из промывных вод определенных веществ и ионов наиболее ценных металлов. Последующая регенерация смол или электродиализная концентрация этих компонентов позволяет вернуть их в производство. При весьма высоких затратах и высоком уровне организации водного хозяйства эффект от экономии дорогостоящих химических веществ может быть довольно значительным.

Создание маловодных, бессточных систем водоиспользования в гальваническом производстве — наиболее перспективное направление в повышении эффективности систем водного хозяйства гальванических цехов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 22.1. Канализация населенных мест и промышленных предприятий: Справочник проектировщика. М.: Стройиздат, 1981. 12 с.
- 22.2. *Смирнов Д. Н., Генкин В. Е.* Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1980. 193 с.
- 22.3. Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве: Материалы семинара. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского. 1982. 150 с.
- 22.4. *Вайнштейн И. А., Майстренко Г. С.* Бессточные системы цехов металлопокрытий: Обзорная информация. Сер. 20. Защита воздушного и водного бассейнов от выбросов металлургических заводов. М.: Черметинформация. 1979. Вып. 2. 17 с.
- 22.5. *Волоцков Ф. П.* Очистка и использование сточных вод гальванических производств (зарубежный опыт). М.: Стройиздат, 1983. 104 с.
- 22.6. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. *А. М. Гинберга*. М.: Машиностроение. 1977. 512 с.
- 22.7. *Коган Б. И.* Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. М.: Цветметинформация, 1975. 38 с.
- 22.8. Экономика, проектирование и организация гальванических цехов. М.: МДНТП, 1981. 121 с.

23

РЕГЕНЕРАЦИЯ ДРАГОЦЕННЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Способ регенерации выбирается с учетом оборудования и специфических возможностей участка регенерации на каждом предприятии. Ниже рассмотрены известные методы регенерации цветных и драгоценных металлов из отработанных растворов. Основное внимание уделено прогрессивным ионообменным методам регенерации: жидкостной экстракции, сорбции на ионитовых смолах, электродиализу с использованием ионообменных мембран.

Ионообменные методы регенерации позволяют не только полностью извлекать цветные и драгоценные металлы из отработанных растворов, но также получать продукты регенерации в виде чистых солей металлов, пригодных для повторного использования в производстве с целью приготовления заново и корректировки работающих электролитов.

Кроме того, получаемая после ионообменной обработки очищенная вода в большинстве случаев без дополнительной обработки может быть использована в качестве оборотной.

Таким образом, использование ионообменных методов с целью регенерации цветных и драгоценных металлов позволяет достичь практически безотходной технологии в гальванических производствах.

23.1. РЕГЕНЕРАЦИЯ ЗОЛОТА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПРОМЫВНЫХ ВОД

23.1.1. ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ [23.1]

Известны три варианта химического способа восстановления золота из отработанных электролитов [23.1]. Наиболее распространен метод осаждения цинковой пылью или стружкой, заключающийся в следующем: в отфильтрованный электролит, содержащий не менее 2 г/л свободного цианида калия, помещают освинцованную стружку в количестве 8—10 г/л.

Осаждение золота на освинцованной стружке длится 10—15 сут при комнатной температуре с перемешиванием раствора один раз в двое суток. Проверка на полноту осаждения золота производится путем введения в раствор на 5—7 мин порции блестящей неосвинцованной стружки, которая не темнеет, если процесс восстановления закончен. Осадок обрабатывают соляной кислотой, тщательно промывают, а затем обрабатывают азотной кислотой с подогреванием, при этом осадок приобретает цвет металлического золота.

23.1.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ [23.2]

Наиболее распространенным способом регенерации золота из отработанных электролитов является осаждение его на вращающемся катоде из коррозионностойкой стали или на неподвижном катоде при перемешивании. После осаждения электролит пропускают через ионообменную смолу для извлечения остатков золота.

23.1.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Из промывных вод золото можно улавливать с помощью ионообменных смол. Содержание золота в ваннах промывки колеблется от 0,2 до 1,0 г/л. Для этого случая предложен способ извлечения при помощи анионитов [23.3]. Используются синтетические мало-набухающие и высокопористые анионитные смолы марки Н-0, ЭДЭ-10П, а также смолы АМ и АМП.

При большом объеме производства улавливание можно производить непрерывным способом с применением адсорбционной колонки, наполненной анионитной смолой. Промывные воды пропускают со скоростью 40 мл/мин на 1 см³ площади сечения колонки. Адсорбция драгоценных металлов из солей происходит с частичным восстановлением их до металла. Анионитные смолы способны поглощать до 100 % металла от массы сухой смолы, но практически коэффициент их использования сравнительно не-высок.

Во всех перечисленных случаях драгоценные металлы извлекают в виде отходов производства и сдают на заводы вторичных драгоценных металлов. Общим недостатком всех этих методов, наряду с трудоемкостью и возможными потерями драгоценных металлов, является загрязненность продуктов регенерации. Даже ионообменные смолы и волокна, хотя и достаточно эффективно извлекают драгоценные металлы, однако после насыщения золотом или серебром эти материалы приходится сжигать, а не проводить химическую десорбцию, поскольку на удается получить концентрированные десорбционные растворы.

Из существующих методов регенерации наиболее перспективны методы с применением ионообменных процессов, обеспечивающие 100 %-ное извлечение ценного компонента и получение в качестве конечного продукта регенерации концентрированных растворов извлекаемых металлов.

В настоящее время разработаны и внедрены в промышленности три метода с применением ионообменной технологии: экстракция жидкими ионитами, электролиз с использованием ионитовых мембран и сорбция импрегнированными сорбентами.

Извлечение золота методом жидкостной экстракции

Метод отличается высокой скоростью, селективностью, большой емкостью экстрагентов, возможностью получения чистых концентрированных солей золота, а также длительным сроком службы экстрагентов. Экстрагент является пожаробезопасным. При проведении процесса в воздух не выделяются вредные примеси, так как благодаря большой плотности экстрагенты находятся под перерабатываемыми водными золотосодержащими растворами.

Процесс состоит из двух стадий — экстракции и реэкстракции. На первой стадии экстрагент контактирует с содержащим драгоценный металл водным раствором. Насыщенный золотом экстрагент поступает на стадию реэкстракции. На второй стадии он контактирует с реэкстрагирующим раствором, в который и переходит драгоценный металл в виде чистой соли. Реакцию ионного обмена можно представить в следующем виде:



где A — анион; R — углеводородный радикал.

В качестве экстрагента предлагается триалкиламин (ТАА) с углеводородным радикалом (C_7H_{15} — C_9H_{19}), разбавленный в тетрагидрофуране ($d = 1,6$). Для предотвращения образования третьей фазы к раствору экстрагента добавлялось эквимолярное количество децилового спирта [23.3].

Реэкстракция золота проводится водным раствором КОН с концентрацией 20—30 г/л. Реэкстракция золота из насыщенной органической фазы протекает по реакции:



В резкстракт переходит 99,98 % Au.

Таким образом, конечным продуктом резкстракции является дицианоаурат калия — соль золота, используемая для приготовления исходных электролитов золочения.

Получаемый раствор дицианоаурата калия по содержанию основных примесей (железа, свинца, оксида кремния) соответствует требованиям стандарта на чистый продукт.

Технологический процесс регенерации золота выбранным экстрагентом осуществляется на непрерывно действующих установках ПП-330 и ПП-369.

Экстракционная переработка растворов состоит из двух операций: экстракции — получения органического раствора, содержащего 20—25 г/л золота и резкстракции — получения раствора дицианоаурата калия, содержащего 40—50 г/л золота. Соотношение объемов органической и водной фаз при экстракции и резкстракции составляло соответственно 1 : 20 и 2 : 1.

Применение ионитовых мембран для очистки цитратных электролитов золочения

В процессе электролитического золочения в цитратных электролитах, как правило, происходит накопление избыточных катионов калия и повышение, таким образом, щелочности электролитов. Корректировку pH обычно производят добавлением в электролит лимонной кислоты, однако это приводит к нарушению работы ванны; непрерывному возрастанию концентрации солей калия; изменению состава продуктов анодного окисления цитратионов; снижению качества покрытий; увеличению количества свободных цианидов в электролите и т. д. Более эффективна корректировка с помощью ионитовых мембран. Ионитовая мембрана представляет собой гибкий полимерный лист, импрегнированный порошком из ионообменной смолы. В качестве катионитовых мембран используют мембраны МКК, МК-40, МКЛ. При использовании ионитовых мембран происходит селективная очистка от нежелательных примесей.

Внедрение метода корректировки и очистки электролитов золочения с помощью катионитовых мембран позволяет увеличить срок службы этих электролитов в четыре раза, при этом улучшается качество покрытий и снижается расход лимонной кислоты.

Извлечение золота из отработанных электролитов с помощью импрегнированных сорбентов

Экстракция импрегнированными сорбентами по своим характеристикам приближается к ионообменной сорбции. Их различие состоит в том, что в первом случае функциональные группы находятся в пористых гранулах в среде органического разбавителя или самого экстрагента, а во втором случае они фиксированы в пространственной сетке полимерного материала. Во многих случаях так называемая «гранульная экстракция» оказывается

эффективной при извлечении металлов из сложных растворов или пульп, благодаря возможности широкого варьирования состава экстрагента в гранулах, позволяющей подобрать наиболее благоприятные условия экстракции металлов.

Для извлечения золота из отработанных цитратных электролитов используется сорбент, полученный на основе гранулированного пористого сополимера стирола с 20 % дивинилбензола и 50 % раствора триалкиламина в тетрахлорэтилене.

Извлечение золота данным методом в органическую фазу 99,8 %. Резэкстракция золота из органической фазы позволяет получить в качестве конечного продукта раствор дицианоаурата калия с содержанием золота до 25 г/л, пригодный для повторного использования в производстве.

Регенерация сорбента осуществляется 3 %-ным раствором едкого кали.

Для осуществления процесса регенерации золота на импрегнированных сорбентах используются обычные сорбционные колонки типа ионитовых фильтров, применяемых в процессах водоподготовки.

23.2. РЕГЕНЕРАЦИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ШЛИФОВАЛЬНЫХ И ПОЛИРОВАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ [23.3]

Особый случай представляет регенерация золота и серебра из различных полировальных растворов, где они находятся не в ионном, а во взвешенном, часто в коллоидном состоянии. В обычных условиях скорость осаждения взвешенных частиц из таких растворов достигает нескольких суток, фильтрация даже через очень плотные фильтрующие материалы также оказывается неэффективной.

С целью интенсификации процессов осаждения золота и серебра, находящихся во взвешенном состоянии, применяются высокомолекулярные синтетические флокулянты различных типов, хорошо растворимые в воде. Наилучшие результаты по степени флокуляции были получены при использовании катионоактивного полимера 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (ППС) с последующей интенсификацией процесса отделения золото (серебро) содержащего сфлукулированного осадка от раствора добавками порошкообразных наполнителей. Введение порошкообразного наполнителя также увеличивает полноту выделения частиц драгоценного металла [23.3].

Сущность процесса заключается в том, что драгоценные металлы, находящиеся в шлифовально-полировальных растворах, обрабатываются 0,1 %-ным раствором флокулянта ППС при перемешивании сжатым воздухом, через 1—2 мин добавляют порошкообразный наполнитель — перлит и перемешивают еще

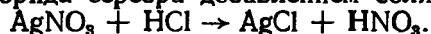
1—2 мин и затем фильтруют. Фильтрование является заключительной операцией в данной технологической схеме.

Процесс осуществляется на установке типа ПП-373.

23.3. РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРЕБРА

Известен и используется метод извлечения серебра из промывных вод и из старых электролитов осаждением цинковой пылью [23.2]. Вместо цинка можно использовать порошкообразный алюминий, но тогда к раствору для удаления избытка алюминия необходимо добавлять едкий натр.

Из кислых травильных растворов серебро извлекается в виде хлорида серебра добавлением соляной кислоты



Раствор рекомендуется сильно разбавлять водой и добавлять соляную кислоту до тех пор, пока не прекратится выпадение осадка. Полученный осадок можно использовать для приготовления электролита.

Известен также метод электрохимического осаждения серебра на пластины из коррозионностойкой стали марки типа 18-8 при постепенном уменьшении плотности тока с последующим снятием и плавкой серебра.

Серебро предлагается также извлекать из отходов цианидных электролитов и промывных вод с помощью анионоактивных смол, например анионита АВ16Г, в сульфатной форме.

Регенерация серебра экстракционными методами из отработанных цианидных электролитов серебрения и промывных вод производится четвертичными аммониевыми основаниями в виде 0,5 М растворов в тетрахлорэтилене с небольшими добавками дecilового спирта (10 г/л).

Технологический процесс регенерации серебра методом ионообменной жидкостной экстракции осуществляется в смесительно-отстойном экстракторе, обеспечивающем полное извлечение серебра.

Данный процесс экономичен. Он включен в технологический процесс гальванического серебрения, тем самым увеличивается коэффициент использования серебра в производстве, ликвидируются потери серебра, улучшается культура производства.

23.4. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПАЛЛАДИЯ

В настоящее время регенерация отработанных палладийсодержащих электролитов из промывных вод проводится реагентным способом. В электролит добавляют соляную кислоту до полного осаждения диаминохлорида палладия, избегая при этом большого избытка. Полноту осаждения можно проверить; добавив немного кислоты в отстоявшийся раствор. Отсутствие осадка говорит

о полном удалении палладия. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают слабым раствором соляной кислоты, а затем водой до отсутствия кислой реакции. Отмытый осадок растворяют в горячем растворе аммиака. Полученный раствор тетрааминхлорида палладия $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ используют для приготовления электролитов.

Для регенерации палладия из щелочных растворов методом жидкостной экстракции рекомендована экстракционная смесь оксиоксимов и алкилфосфинсульфидов, разбавленных перхлорэтиленом.

Регенерация палладия осуществляется на установке с экстракторами смесительно-отстойного типа с требуемым количеством ступеней контакта водной и органической фаз.

23.5. РЕГЕНЕРАЦИЯ ХРОМА ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ [23.4—23.6]

Хромсодержащие сточные воды в основном образуются в гальванических цехах от процессов хромирования, пассивирования, осветления. Промывные воды и отработанные электролиты, как правило, загрязнены ионами тяжелых металлов (железа, меди, никеля, цинка и др.).

Из известных методов регенерации отработанных растворов наиболее часто применяется реагентный [23.4], который заключается в обработке хромсодержащих сточных вод реагентами-восстановителями (бисульфитом натрия, серной кислотой, известковым молоком) для перевода шестивалентного хрома в трехвалентный с последующим осаждением ионов хрома (III). Данный метод связан с транспортировкой, хранением, приготовлением растворов и дозированием различных химических реагентов, с применением дефицитного, дорогостоящего оборудования. Кроме того, очищенные сточные воды содержат значительное количество растворенных солей. Поскольку величина pH, солесодержание и анионный состав являются основными лимитирующими показателями при повторном использовании очищенной воды в производстве, то при реагентной очистке сточных вод практически невозможно создание замкнутых систем водного хозяйства гальванических производств.

Более перспективен метод электрокоагулирования [23.5]. При использовании этого метода исключается или резко сокращается применение реагентов, значительно снижаются стоимость строительства очистных сооружений и эксплуатационные затраты.

Метод основан на электрохимическом растворении металлических анодов под действием постоянного электрического тока, пропускаемого через сточные воды. Введение ионов двухвалентного железа способствует восстановлению шестивалентного хрома.

Обработанные сточные воды подлежат последующему отстаиванию и фильтрованию. Фильтрат собирается в резервуар очи-

щенной воды, из которой откачивается для нужд производственного водоснабжения предприятия.

Недостатки метода заключаются в том, что при электрокоагуляционной обработке происходит повышение величины рН очищаемой воды на 1,0—1,5 единиц, что обычно приводит к осаждению ионов хрома (III) и других ионов тяжелых металлов. В то же время полное осаждение ионов тяжелых металлов возможно только при значительном повышении величины рН обрабатываемой воды. Это требует добавления едкой щелочи после осуществления процесса, а затем подкисления очищенной воды до нормативных значений величины рН (6,5—8,5). Кроме того, при концентрациях хрома (VI) в сточной воде больше 100 мг/л и при наличии в воде нитрат-, фосфат- и некоторых других ионов происходит пассивация стальных анодов. Вследствие этого электрохимическое растворение железа затрудняется, что приводит к резкому увеличению затрат электроэнергии на восстановление хрома (VI), а иногда и к полному затуханию этого процесса. Для предотвращения пассивации стальных анодов к сточным водам иногда приходится добавлять хлориды щелочных металлов (обычно хлорид натрия). Таким образом, применение метода электрокоагуляции для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов часто сопряжено с необходимостью реагентного регулирования величины рН. Кроме того, следует также отметить, что очищенные методом электрокоагулирования сточные воды могут многократно использоваться только в отдельных технологических процессах, так как они содержат определенное количество растворенных солей, концентрация которых в замкнутом цикле будет повышаться.

Известным способом обработки хромосодержащих сточных вод является также электродиализ [23.6]. Процесс осуществляется в многокамерном мембранном электродиализаторе под действием постоянного электрического тока.

Преимущества метода:

- возможность получения концентрированных растворов с использованием незначительного количества химических реагентов;

- высокая степень очистки сточных вод от хрома (близкая к дистиллированной);

- возможность применения установок, встроенных в гальваническое технологическое оборудование.

Недостатки метода:

- значительный расход электроэнергии;

- сложность замены мембран;

- чувствительность мембран к изменению состава примесей, особенно железа, меди, никеля [23.7].

Ионообменный метод позволяет вернуть очищенную воду для повторного использования и утилизировать ценные компоненты сточных вод.

Очистка хромсодержащих вод ионообменным методом осуществляется путем их последовательного катионирования и анионирования. Для извлечения всех катионов из водной фазы может применяться катионит КУ-2 в водородной форме, а для извлечения анионов — анионит АМ-гелевой структуры в гидроксильной форме.

Технологический процесс регенерации хрома осуществляют на установке ПП-378.

23.6. РЕГЕНЕРАЦИЯ НИКЕЛЯ [23.5]

В сточных водах, образующихся в процессе никелирования, содержатся ионы никеля (50—200 мг/л), натрия (30—50 мг/л) и ряд анионов (SO_4^{2-} , Cl^-). Для извлечения никеля наиболее пригоден катионит КУ-2.

Исследование процесса сорбции ионов никеля катионитом КУ-2 в водородной и натриевой формах показало, что сорбируемый ион никеля обладает большим сродством к иониту [23.5]. Величина обменной емкости сорбента не зависит от присутствия в воде натриевых солей. Это позволило рекомендовать сильно-кислотный катионит КУ-2 для извлечения ионов никеля из воды. Величина рабочей обменной емкости катионита существенно зависит от концентрации сорбируемого иона и скорости фильтрования раствора. Оптимальными условиями осуществления процесса являются исходная концентрация никеля в сточной воде ≤ 700 мг/л и скорость ее фильтрования через катионит 2,5—5,0 м/ч.

После насыщения катионита КУ-2 ионами никеля его подвергают регенерации. Десорбция ионов никеля с катионита проводится 10 %-ным раствором серной кислоты или сульфата натрия. С целью уменьшения расхода реагентов и увеличения концентрации выделяемого соединения регенерация ионитов проводится в 2—3 ступени. Первая порция сернокислого концентрата, образующаяся при регенерации катионита и содержащая сульфат никеля с концентрацией 65—70 г/л, направляется на электролизную переработку, вторая и третья порции используются повторно при регенерации катионита.

23.7. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА [23.8]

Комбинированный катионитно-анионитный метод очистки сточных вод от цинка имеет следующую схему: стоки пропускают через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в Na-форме, его регенерируют раствором хлорида натрия. Далее фильтрат направляют в колонку анионита АВ-17 в Cl-форме, а колонке цинк поглощается в виде анионного комплекса. Для регенерации анионитов используют воду. Цинк (в виде хлорида цинка) возвращается в производство.

23.8. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ

Разработана сорбционная технология извлечения меди из растворов сложного ионного состава [23.9]. Для поглощения меди используют амфолиты и катиониты типа АМК, ВПК, ВПГ, АНКБ-1, АНКБ-2, АНКБ-7, обладающие достаточно высокой емкостью, химической устойчивостью, хорошей стойкостью к механическому истиранию.

Амфолит АМК проявляет хорошую сорбционную способность в средах с большим количеством индифферентного фона ионов при повышенных рН, хорошо извлекая медь, например, из аммиакатных растворов. Катионит КУ-2-8, наоборот, лучше проявляет себя в кислой и нейтральной средах, сорбируя медь как в аммиакатной, так и в простой ионной форме. Для полной десорбции меди с ионита достаточно 5—6 объемов десорбирующего раствора на 1 объем ионита. Десорбция меди с ВПК, ВПГ, АНКБ затруднена даже при использовании концентрированных растворов серной кислоты (до 800 г/л) и нагревании. Остаточная емкость при этом составляет 30—50 % исходной емкости, т. е. налицо отравление ионита медью.

Разработана также технология очистки цинкового электролита от меди с использованием аминокарбоксильного сорбента АНКБ-1 [23.10]. С помощью указанного амфолита можно очищать растворы от меди до весьма малых остаточных концентраций.

23.8.1. РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕДИ ИЗ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Регенерация меди из травильных растворов возможна несколькими методами:

замещением более благородного металла менее благородным (цементация); осаждением, электролизом, кристаллизацией.

Регенерация *цементацией* — наиболее простой процесс. Расход железа составляет примерно 3 кг на 1 кг меди.

Регенерация *осаждением* заключается в том, что в сбрасываемые травильные растворы добавляют некоторое количество известкового молока, обожженной извести, известкового камня. При этом свободная кислота переходит в соли кальция, а растворенный металл осаждается в виде гидроксида. Метод получил распространение в связи с дешевизной и простотой.

Регенерация *электролизом* заключается в том, что медь, находящаяся в растворе в виде ионов, осаждается на катоде в виде порошка. Этот способ не нашел широкого применения из-за больших затрат на материалы и электроэнергию.

Регенерация *кристаллизацией* основана на ограниченной растворимости солей меди в водном растворе серной кислоты. Растворимость сульфата меди зависит от содержания в растворе сво-

бодной серной кислоты, причем при увеличении концентрации последней растворимость сульфата меди уменьшается. При охлаждении выпадают кристаллы соли.

Решением проблемы регенерации отработанных травильных растворов можно считать переход на безотходную технологию производства на базе замкнутого цикла травление—регенерация. Разработан технологический процесс и установка для регенерации железо-медно-хлоридного травильного раствора типа У-979.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 23.1. Ямпольский А. М. Покрытия благородными металлами. М.; Л.: Машгиз, 1961 (Библиотечка гальванотехника. Вып. 7). С. 123.
- 23.2. Вячеславов П. М. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л.: Машинностроение, 1970. 143 с.
- 23.3. Шилин А. И. //ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980. Т. 25, № 2. С. 215.
- 23.4. Баранов Е. А., Смирнов Д. Н., Кнохинов Б. И. Комплексные технологические схемы очистки сточных вод с возвратом воды в производство. М.: ЦНИИэлектроника, 1978. Вып. 15. 38 с.
- 23.5. Орешиштейн А. Е. //Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве: Материалы семинара. М.: 1982. С. 65; 134.
- 23.6. Жуков А. И. Методы очистки производственных сточных вод: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1977. 204 с.
- 23.7. Бучило Э. А. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. М.: Металлургия, 1974. 199 с.
- 23.8. Балакин С. М., Сысков С. А. //Ионообменные материалы в народном хозяйстве. М.: Изд-во ВДНХ СССР, 1977. С. 75—76.
- 23.9. Демидов В. И., Клыков В. А. //Цветные металлы. 1969. № 1. С. 35—38.
- 23.10. Жукова Н. Г., Ласкорин Б. И., Голдобина В. А. //Гидрометаллургия. М.: Наука, 1976. С. 140—147.
- 23.11. Старцев В. И., Пименов В. Б., Гецкин Л. С. //Цветные металлы. 1974. № 10. С. 26—30.

24



НОРМИРОВАНИЕ РАСХОДА МАТЕРИАЛОВ [24.1 — 24.4]

Нормы расхода материалов для электрохимических и химических покрытий устанавливают расчетно-аналитическим, опытно-производственным, а в некоторых случаях статистическим методами. Нормы, установленные статистическим методом, следует заменять технически обоснованными.

В цехах гальванопокрытий нормируют металлы для анодов и химикаты, а также материалы, применяемые для шлифовально-полировальной отделки поверхности изделий.

Исходными данными для расчета норм расхода материалов служат: конструкторская и технологическая документация, а также ГОСТы и ТУ.

Нормы расхода материалов для гальванических покрытий устанавливают расчетным методом.

Нормы расхода растворимых анодов устанавливают, исходя из толщины покрытий (мкм), а нерастворимых анодов — независимо от толщины покрытий, за исключением анодов для твердого хромирования, для которых норматив принимают, исходя из толщины покрытий (мкм).

Нормы расхода химикатов, кроме цианида натрия и хромового ангидрида при хромировании, устанавливают независимо от толщины покрытий, но с учетом сложности конфигурации деталей.

В нормы расхода материалов не включают материалы для изготовления оборудования, технологической оснастки (подвесок, приспособлений, штанг, фильтров для очистки растворов и др.), а также спецодежду и материалы для хозяйственных нужд.

На период освоения опытного образца изделия устанавливают временные нормы расхода материалов на основании утвержденных норм расхода материалов на аналогичное изделие. Эти нормы умножают на коэффициент приравнивания, равный отношению поверхностей покрытия данного изделия к аналогичному (базовому), или путем расчета с определением поверхности покрытия укрупненным методом, а именно:

- для всех деталей, независимо от их конфигурации, применяют нормы расхода материалов по второй группе сложности (детали средней конфигурации);

- поверхности покрытий определяют укрупненно по группам конструктивно подобных деталей (штампованных, точеных, крепежных и др.), исходя из средних соотношений между массой и поверхностью деталей различных конфигураций и размеров.

Базовое изделие (аналог) и коэффициент приравнивания устанавливают главный конструктор или главный технолог предприятия. При запуске нового оборудования потребность анодов и химикатов устанавливают расчетом. При разработке новых рецептов нормы расхода химикатов устанавливают опытным путем.

24.1. РАСЧЕТ НОРМ РАСХОДА РАСТВОРИМЫХ АНОДОВ

Норматив расхода растворимых анодов на единицу поверхности покрытия (1 м^2) при толщине слоя 1 мкм устанавливают, исходя из чистой массы покрытия, технологических потерь и отходов и рассчитывают по формуле

$$A = q_0 (1 + a_{\text{пот}}/100 + a_{\text{отх}}/100),$$

где A — норматив расхода растворимого анода, г/м^2 , на 1 мкм слоя покрытия; q_0 — чистая масса покрытия, г ; $a_{\text{пот}}$ — норма-

тив потерь, % от чистой массы покрытия; $a_{отх}$ — норматив отходов, % от чистой массы покрытия.

Чистую массу покрытия единицы поверхности (m^2) рассчитывают по формуле $q_0 = St\rho$, где q_0 — чистая масса покрытия, г; S — поверхность покрытия, 1 м^2 ; t — средняя толщина слоя покрытия, 1 мкм ; ρ — плотность металла покрытия.

Таким образом, чистая плотность 1 м^2 покрытия при толщине слоя 1 мкм численно равна плотности металла покрытия, т. е. $q_0 = \rho$.

Технологические потери и отходы включают:

потери на шламообразование, составляющие в среднем 3 % чистой массы покрытия;

отходы — неиспользованные остатки, составляющие примерно 3 % чистой массы покрытия.

Всего технологические потери и отходы составляют $\sim 6\%$ от чистой массы покрытия.

Таким образом, норму расхода растворимых анодов на единицу поверхности рассчитывают по формуле $A_p = \rho + 0,06 = 1,06$, где A_p — норматив растворимого анода, г/м^2 , на 1 мкм слоя покрытия; ρ — плотность металла покрытия.

В случае применения анодов из сплавов различных металлов плотность сплава подсчитывают по формуле

$$A_c = 100\rho_1\rho_2/n_1\rho_2 + n_2\rho_1,$$

где A_c — плотность сплава; ρ_1 и ρ_2 — плотность металлов, входящих в сплав; n_1 и n_2 — процентное содержание в сплаве соответствующих металлов.

Норму расхода растворимых анодов на изделие (деталь) рассчитывают по формуле $A_{из} = A_p St$, где $A_{из}$ — норма расхода растворимых анодов на изделие, г; A_p — норматив расхода растворимых анодов, г/м^2 на 1 мкм толщины покрытия; S — площадь поверхности покрытия, м^2 ; t — средняя толщина покрытия (полусумма наибольшей и наименьшей толщин в соответствии с установленными допусками), мкм .

В случае механического и электрохимического полирования толщину каждого слоя покрытия увеличивают на 2—3 мкм .

При расчете норм расхода анодов (растворимых и нерастворимых) поверхность покрытия принимают равной поверхности покрываемой части детали и неизолированной части подвески или контактов в колоколах и барабанах. Участки погружаемой поверхности детали, не подлежащие покрытию, должны быть изолированы, и в расчет норм расхода их не включают.

Поверхность неизолированной части подвески в среднем не должна превышать 8 % покрываемой поверхности деталей. Поверхность контактов в колоколах или барабанах не должна превышать 2 % покрываемой поверхности деталей. В тех случаях, когда в силу конструктивной или технологической необходимости

неизолированная поверхность подвески будет больше предусмотренной, увеличение норм расхода материалов необходимо обосновать технико-экономическим расчетом.

24.2. РАСЧЕТ НОРМ РАСХОДА НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ (КАТОДОВ)

Норму расхода нерастворимых анодов (катодов) на единицу площади поверхности покрытия (м^2) устанавливают, исходя из технологических потерь и отходов (шламообразование и др.).

Расчет норматива расхода нерастворимых анодов (катодов) производят по формуле

$$A_n = \frac{k_1 S t \rho (T_1 + T_2) \cdot 1000}{k_2 \Phi_n 60},$$

где A_n — норматив расхода нерастворимых анодов (катодов); k_1 — коэффициент сменяемости анодов (катодов) в год; S — отношение анодной (катодной) поверхности к катодной (анодной); t — принятая для расчета толщина анода (катада), мм; ρ — плотность материала анода (катада); T_1 — продолжительность процесса, мин; T_2 — продолжительность загрузки и выгрузки, мин; k_2 — коэффициент загрузки оборудования; Φ_n — годовой фонд времени работы оборудования, ч.

ТАБЛИЦА 24.1

РАСЧЕТ НОРМ РАСХОДА НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ

Показатели	Декоративное хромирование	Твердое хромирование	Анодирование алюминия	Электрополирование никеля	Электролитическая обработка в щелочных электролитах
Материал анода (катада)	Pb	Pb	Pb	Pb	Сталь декапированная или сталь коррозионностойкая
Отношение анодной поверхности к катодной . . .	1 : 1	1 : 1	2 : 1	3 : 1	1 : 1
Коэффициент сменяемости анодов (катодов) в год k_1	2	2	0,5	1	2 — для стали декапированной; 0,1 — для коррозионностойкой стали
Принятая толщина анода (катада) t , мм	8	8	3	4	4
Плотность тока, $A/\text{дм}^2$	20	20	1,25	35	5—8

Примечание. Годовой фонд времени работы оборудования при двухсменной работе 4016 ч; коэффициент загрузки оборудования $k_2 = 0,85$.

Исходные данные для расчета норм расхода нерастворимых анодов см. в табл. 24.1. Норму расхода нерастворимых анодов (катодов) на изделие рассчитывают по формулам:

$A = A_n St$ (для твердого и молочного хромирования);

$A = A_n S$ (для других процессов),

где A — норма расхода нерастворимых анодов на изделие, г; A_n — норматив расхода нерастворимых анодов, г/м²; S — площадь поверхности покрытия, м²; t — толщина покрытия, мкм.

24.3. РАСЧЕТ НОРМ РАСХОДА АНОДОВ НА ЗАПУСК ОБОРУДОВАНИЯ

Расход растворимых и нерастворимых анодов (катодов) для запуска нового оборудования устанавливают по формуле

$$p = \frac{k_1 k_2 n l h t \rho}{1000} = \frac{0,48 n l h t \rho}{1000},$$

где p — расход анодов на запуск оборудования, кг; k_1 — коэффициент, учитывающий суммарную ширину анодов по отношению к длине ванны, k_1 принимают равным 0,6; k_2 — коэффициент, учитывающий длину анодов к глубине ванны, k_2 принимают равным 0,8; n — число анодных штанг; l — длина ванны, см; h — глубина ванны, см; t — толщина анода, см; ρ — плотность металла анода.

24.4. РАСЧЕТ НОРМ РАСХОДА ХИМИКАТОВ

Нормы расхода химикатов на химические и электрохимические процессы включают количество материалов, необходимых для образования покрытия, с учетом технологических потерь на унос электролита деталями, унос в атмосферу при вентиляции, на фильтрацию, корректирование и смену раствора (электролита).

Норму расхода химикатов (кроме цианида натрия и хромового ангидрида при хромировании) устанавливают на 1 м² в зависимости от сложности конфигурации деталей и независимо от толщины слоя покрытия.

Все детали разделяют на три группы сложности:

I — пластины и цилиндрические детали (без резьбы);

II — крепежные детали, рельефные, штампованные детали без полостей, в которых может задерживаться раствор (электролит);

III — детали с глухими отверстиями, в которых задерживается раствор (электролит), например стаканы с внутренней резьбой, а также детали, имеющие труднопромываемые участки.

Нормы расхода химикатов для гальванических и химических покрытий рассчитывают, исходя из норм потерь, приведенных в табл. 24.2.

НОРМЫ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОЛИТА

Электролит	Группа сложности деталей	Унос с деталями, мл/м²	Унос в вентиляцию, мл/м²	Корректирование и фильтрация, мл/м²
Цианидный и щелочной	I	60	15	50
	II	80	15	50
	III	110	15	50
Кислый	I	60	—	65
	II	80	—	65
	III	110	—	65

Примечания: 1. Нормы расхода химикатов при осуществлении процессов, требующих высокой чистоты электролита, частой корректировки ванн (блестящее никелирование), принимают больше приведенных потерь. 2. При хромировании с применением хрома принимают поправочный коэффициент 0,6.

Приведенные нормы потерь химикатов устанавливают применительно к условиям работы на стационарных ваннах с улавливателями.

При расчете норм расхода химикатов на покрытие мелких деталей насыпью в колокольных и барабанных ваннах нормы расхода, принятые для стационарных ванн, умножают на коэффициенты:

1,5 — при покрытии в погружных (перекидных) колоколах и барабанах;

1,8 — при покрытии в колоколах, требующих заливки электролита после каждой партии деталей.

При расчете норм расхода химикатов на покрытие в автоматических и полуавтоматических линиях нормы расхода, принятые для стационарных ванн, умножают на коэффициент 0,8 или рассчитывают опытно-производственным методом.

Нормы расхода химикатов предусматривают процентное содержание или концентрации, указанные в ГОСТе, без пересчета на 100 %-ное содержание. В случае применения химикатов с отступлением от концентрации, предусмотренной ГОСТом, норму расхода пересчитывают на стандартную концентрацию.

Пересчет производят по формуле $N_x = N_y k_1/k_2$, где N_x — искомая норма расхода, г/м²; N_y — установленная норма расхода, г/м²; k_1 — концентрация (процентное содержание) химиката по ГОСТу; k_2 — концентрация (процентное содержание) применяемого химиката.

Нормы расхода химикатов устанавливают на одну операцию технологического процесса. Если в ходе процесса операция повторяется несколько раз, норму расхода соответственно увеличивают. Если операция выполняется в несколько приемов (стадий), то норму принимают как для одной операции.

Норму расхода химикатов для гальванических и химических покрытий устанавливают путем умножения поверхностей погружаемой части детали и подвески на норму расхода данного химиката, причем поверхность погружаемой части подвески в среднем не должна превышать 15 % погружаемой поверхности деталей. В случаях, когда в силу конструктивной или технологической необходимости неизолированная поверхность или погружаемая часть подвески оказывается больше, чем указано выше, увеличение норм расхода материалов допускается только при технико-экономическом обосновании.

Гальваническое хромирование имеет ряд особенностей, которые влияют на нормирование расхода хромового ангидрида.

Особенности эти следующие:

хромирование производят за счет основного компонента — хромового ангидрида;

норма расхода хромового ангидрида для хромирования складывается из массы, необходимой для осаждения, потерь на унос деталями и приспособлениями в сточные воды, потерь на унос в вентиляцию, а также потерь на корректирование, фильтрацию, чистку ванны и анализы электролита.

Поскольку приведенные потери непропорциональны толщине покрытия на единицу поверхности, норму расхода хромового ангидрида определяют для каждой толщины слоя покрытия по формуле

$$H_y = pt + AK + BtK + cK = \\ = t(p + BK) + K(A + c),$$

где p — количество хромового ангидрида в граммах для покрытия 1 м^2 при толщине 1 мкм ; t — средняя толщина покрытия, мкм ; A — потери хромового ангидрида на унос электролита деталями и приспособлениями (для I, II и III групп сложности соответственно имеем $A = 0,125; 0,145$ и $0,175 \text{ л/м}^2$); B — потери хромового ангидрида в вентиляцию, л/м^2 на 1 мкм (при твердом и декоративном хромировании $B = 0,05 \text{ л/м}^2$; при молочном хромировании $B = 0,1 \text{ л/м}^2$); c — потери на корректирование, чистку и анализы ($c = 0,05 \text{ л/м}^2$); K — концентрация хромового ангидрида в электролите, г/л (для декоративного, молочного, твердого хромирования соответственно $K = 300, 250, 200$).

Величину p определяют, исходя из следующих данных: масса 1 м^2 покрытия хрома при толщине слоя 1 мкм равна плотности хрома, т. е. 7 г ; содержание хрома в хромовом ангидриде равно 50% , поэтому $p = 7 : 0,5 = 14$.

Подставляя в формулу указанные числовые значения, получим формулы для расчета норм хромирования:

для декоративного хромирования деталей —

по I группе сложности	$H_y = 29t + 53;$
» II »	$H_y = 29t + 59;$
» III »	$H_y = 29t + 68;$

для твердого хромирования деталей —

по I группе сложности		$N_y = 24t + 35;$
» II »		$N_y = 24t + 39;$
» III »		$N_y = 24t + 45;$

для молочного хромирования деталей:

по I группе сложности		$N_y = 39t + 44;$
» II »		$N_y = 39t + 49;$
» III »		$N_y = 39t + 56$

При хромировании с применением защитных средств (поплавки, хромпротект, хромин и др.) принимают коэффициент 0,6.

Норму расхода хромового ангидрида рассчитывают по формуле $N = N_y S$, где N — норма хромового ангидрида на изделие, г; N_y — норма хромового ангидрида, г/м²; S — площадь поверхности, подвергаемой хромированию, м².

Гальваническое осаждение металлов и сплавов в цианидных электролитах имеет ряд особенностей, отражающихся на нормировании расхода цианида натрия.

Особенности эти следующие:

разложение цианидов электрическим током (окисление на аноде);

разложение цианидов уголекислотой воздуха (зависит от температуры электролита);

потери на унос электролита деталями и приспособлениями;

потери на унос электролита в вентиляцию;

потери на корректирование, чистку ванны, фильтрацию и анализы электролита.

Поскольку приведенные потери не пропорциональны толщине покрытия на единицу поверхности, норму расхода цианида натрия определяют для каждой толщины слоя покрытия.

Норму расхода цианида натрия (г/м²) рассчитывают по формуле

$$N_y = (A + c) k + (D + Bk) \cdot 100/m,$$

где A — потери электролита на унос деталями и приспособлениями ($A = 0,08$ л/м²); c — потери электролита на корректирование, чистку и анализы ($c = 0,05$ г/м²); k — содержание цианида натрия; D — количество цианида натрия, разлагающегося при покрытии 1 м² на 1 мкм, г (см. табл. 24.3); B — потери электролита на унос в атмосферу в вентиляцию ($B = 0,015$ л/м²); m — процентное содержание цианида натрия в исходном продукте.

Подставляя в выражение указанные числовые значения, получим формулу для расчета норм, г/м²:

$$N_y = 0,13k + (D + 0,015k) \cdot 100/m.$$

Норму расхода химикатов (кг) на пуск нового оборудования устанавливают по формуле $N = AVk/1000$,

НОРМЫ РАСХОДА ЦИАНИДОВ

Вид покрытия	Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)	Выход по току, %	Масса покрытия за 1 А·ч с учетом выхода по току, г	Масса 1 м ² покрытия при толщине 1 мкм, г	Количество ампер-часов, требуемых для осаждения 1 мкм/м ²	Потери цианида натрия на разложение при покрытии 1 м ² на 1 мкм, г	
						без подогрева	с подогревом
Цинкование	1,22	80	0,98	7,2	7,3	2,92	3,65
Меднение	2,372	70	1,66	8,9	5,4	2,16	2,7
Кадмирование	2,097	80	1,68	8,64	5,0	2,0	2,5
Латунирование (40 % Zn; 60 % Cu)	1,9	70	1,33	8,2	6,1	2,44	3,05

Примечание. Норма потерь цианидов на разложение принята на 1 А·ч без подогрева $B_1 = 0,4$; с подогревом $B_2 = 0,5$.

где A — концентрация химиката в электролите (растворе) по рецептуре; г/л; V — объем ванны, л; k — коэффициент заполнения ванны ($k = 0,7 \div 0,9$ от объема ванны).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 24.1. Бахвалов Г. Т., Биркган Л. Н., Лабутин В. П. Справочник гальваностега. М.: Металлургиздат, 1954. 650 с.
- 24.2. Нормирование расходов драгоценных металлов. М.: Экономика, 1965. 128 с.
- 24.3. Проектирование машиностроительных заводов и цехов: Справочник. М.: Машиностроение, 1975. Т.4. 236 с.
- 24.4. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.

25

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ [25.1 — 25.4]

25.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основные положения по охране труда предусмотрены в «Кодексе законов о труде», в котором регламентируются правовые нормы труда и отдыха, а также мероприятия по технике безопасности и нормы производственной санитарии.

Учитывая вредность и опасность многих технологических операций подготовки и нанесения покрытий, необходимо предусма-

тривать соответствующие меры по охране труда, технике безопасности и производственной санитарии.

В гальваническом производстве при подготовке поверхности применяют органические растворители, различные щелочи, кислоты, поверхностно-активные вещества, шлифовальные и полировальные порошки, металлическую дробь, металлический песок, эластичные и монолитные шлифовальные и полировальные круги, крацевальные щетки различной конструкции и размеров, абразивную шкурку, шлифовальные и полировальные пасты и др.

Для нанесения покрытий применяют щелочные и кислые растворы, содержащие токсичные компоненты.

Растворы и электролиты для интенсификации обработки деталей подвергают нагреву и барботированию, фильтрации и непрерывной циркуляции; детали подвергают вращению в барабанах и колоколах, покачиванию в специальных устройствах, воздействию ультразвука и вибрации, применяют реверсивный и импульсный ток и другие нестационарные условия электролиза.

Наряду с обычными стационарными ваннами в гальваническом производстве применяют механизированные установки и линии, автоматизированные линии с жестким циклом работы и программным управлением.

Таким образом, гальваническое производство — сложное, многопроцессное производство, требующее строгого соблюдения всех правил техники безопасности, санитарных норм и норм противопожарной безопасности.

Производство всех видов покрытий должно соответствовать ГОСТ 12.3.008—75 и ГОСТ 12.3.002—75; должны строго выполняться строительные нормы и правила проектирования промышленных предприятий, утвержденные Госстроем СССР, санитарные правила организации технологических процессов и гигиенические требования к производственному оборудованию, утвержденные Министерством здравоохранения СССР.

Оборудование, применяемое в гальваническом производстве, должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.003—74.

Приборы, инструмент, приспособления должны соответствовать эргономическим требованиям.

Производство покрытий должно обеспечивать механизацию, автоматизацию и герметизацию процессов, являющихся источником опасных и вредных выделений: механизацию и автоматизацию трудоемких процессов, замену токсичных и горючих веществ менее токсичными, нетоксичными и негорючими веществами.

25.2. ТРЕБОВАНИЯ

К ПРОИЗВОДСТВЕННЫМ ПОМЕЩЕНИЯМ

Производственные помещения должны соответствовать требованиям строительных норм и правил, утвержденных Госстроем СССР.

Уровни вредных и опасных факторов в производственных помещениях и на рабочих местах не должны превышать величин, установленных санитарными нормами проектирования промышленных предприятий, утвержденных Госстроем СССР.

Оборудование, установленное в производственных помещениях, при эксплуатации которого могут выделяться вещества с опасным для здоровья действием (шлифовально-полировальные и крацевальные станки, дробеструйные камеры, а также камеры с абразивной пульпой и металлическим песком, устройства для приготовления растворов, ванны и другое оборудование), должно иметь местные вентиляционные отсосы.

Устройства для приготовления растворов и другое вспомогательное оборудование, размещенное в помещениях, при эксплуатации которого могут выделяться вещества с опасными и вредными свойствами, должны иметь местные вентиляционные отсосы.

Не допускается соединять в одну систему воздухопроводов местные отсосы от ванн с кислотными и цианидными электролитами, от ванн с органическими растворителями, а также вентиляционные отсосы шлифовальных и полировальных станков.

Помещения и воздухопроводы от местных вентиляционных отсосов должны систематически очищаться, не допуская количество взвешенной в воздухе и осевшей пыли, которое могло бы создать взрывоопасную пылевоздушную смесь в объеме более 1 % объема помещений.

25.3. ТРЕБОВАНИЯ К РАЗМЕЩЕНИЮ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Оборудование в цехах (участках) гальванического производства должно отвечать нормам технологического проектирования, согласованным с Госстроем СССР.

Высота стационарных ванн от уровня площадки обслуживания должна быть в пределах 0,85—1,00 м.

Ультразвуковые установки, генерирующие шум, превышающий установленные уровни, должны быть изолированы. Уровни звукового давления на рабочих местах должны соответствовать ГОСТ 12.1.001—83.

25.4. ТРЕБОВАНИЯ К ХРАНЕНИЮ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЮ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Места хранения химических веществ должны иметь стеллажи, шкафы, приспособления, инвентарь, специальную тару, а также быть обеспечены средствами индивидуальной защиты, необходимыми для безопасного обращения с химическими веществами.

Поступающие в производство химические вещества должны быть хорошо упакованы или иметь исправную тару и сопроводительную документацию.

Цистерны, контейнеры и другие большие емкости, наполненные агрессивными веществами, должны разгружаться (опорожняться) механизированным способом.

Транспортирование химических веществ должно производиться в исправной таре; бутылки с кислотами и жидкими щелочами должны транспортироваться на специальных тележках двумя рабочими со скоростью, не превышающей 5 км/ч.

Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости должны централизованно транспортироваться по трубопроводам. При сменной потребности в этих жидкостях до 200 кг каждого наименования допускается подача их к рабочему месту в плотно закрытой небьющейся таре.

25.5. ТРЕБОВАНИЯ К ПЕРСОНАЛУ

Рабочие и инженерно-технический персонал должны проходить медицинский осмотр при поступлении на работу, а также подвергаться периодическому медицинскому осмотру в соответствии с порядком, установленным Министерством здравоохранения СССР.

Все рабочие, служащие и инженерно-технические работники должны проходить инструктаж по безопасности труда: вводный — при поступлении на работу, первичный — на рабочем месте, повторный — не реже одного раза в три месяца, внеплановый — при изменении технологического процесса, смене оборудования, нарушениях требований безопасности и несчастных случаях.

25.6. ТРЕБОВАНИЯ К ПРИМЕНЕНИЮ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ РАБОТАЮЩИХ

Средства индивидуальной защиты работающих должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.4.011—75.

Работающие должны пользоваться средствами индивидуальной защиты, выдаваемыми им в соответствии с установленными нормами.

Спецодежда работающих, занятых в гальваническом производстве, должна периодически подвергаться стирке, а спецодежда работающих с ядовитыми веществами и растворами должна предварительно обезвреживаться.

При приготовлении и корректировании, а также применении электролитов и растворов работающие должны пользоваться защитными пастами и мазями.

При растворении хромового ангидрида необходимо пользоваться шланговыми противогазами или фильтрующими респираторами.

В случае применения металлизаторов необходимо пользоваться очками со светофильтрами для защиты глаз от потока ультрафиолетовых лучей.

25.7. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Требования безопасности должны предъявляться при подготовке поверхности перед нанесением покрытий, приготовлении и корректировании электролитов и растворов, нанесении покрытий, обработке покрытий.

При применении абразивного инструмента следует руководствоваться правилами и нормами безопасной работы:

— загрузка и возврат дробы, металлического песка или другого абразива в установках для дробеструйной и гидropескоструйной очистки, включение и выключение подачи сжатого воздуха, дробы металлического песка и пульпы должны быть механизированы, применение сухого кварцевого песка для очистки деталей не допускается;

— шлифовально-полировальные станки должны быть оборудованы защитными экранами и местными отсосами, заблокированными с пусковым механизмом станка; не допускается применение секционных полировальных кругов, изготовленных из различных неполноценных материалов, смена и переналадка кругов во время работы (вращения) станка не допускается;

В дробеструйных и гидropескоструйных камерах необходимо предусматривать блокировку пусковых устройств с загрузочными установками, открытие ворот (дверей) гидроочистных камер должно иметь блокировку с насосами высокого давления.

Чистку и ремонт оборудования от остатков органических растворителей после обезжиривания деталей необходимо производить после продувки его воздухом или паром до полного удаления паров растворителей. При продувке должны быть включены вентиляционные устройства, предотвращающие попадание в помещение паров органических растворителей.

Приспособления (подвески, карнизы и др.), применяемые для загрузки и выгрузки деталей при их травлении, должны быть кислотостойкими.

При работе ультразвукового оборудования необходимо полностью исключить непосредственный контакт обслуживающего персонала с рабочей жидкостью, ультразвуковым инструментом и обрабатываемыми деталями.

Растворы,готавливаемые из смеси кислот, следует вводить в порядке возрастания их плотности. Разбавляя кислоты, необходимо вливать их только в холодную воду тонкой струей при одновременном перемешивании.

Контакт хромового ангидрида с уксусной кислотой, керосином, спиртом и другими горючими жидкостями не допускается.

Раствор химического оксидирования (воронения) перед его корректированием щелочью должен быть охлажден до температуры не выше 100 °С. Чтобы не допустить выброса раствора из ванны оксидирования, запрещается каустик загружать на дно

ванны. В этом случае едкий натр загружают в специальные приспособления (цилиндрической формы или типа ведра и трубки для подачи горячей воды, доходящей до дна ванны).

Ванны для химического оксидирования (воронения) и горячего фосфатирования должны быть оборудованы автоматическими или обычными регуляторами температуры нагрева ванн.

При работе с расплавами металлов приспособления с деталями при загрузке ванн, металл, добавляемый в ванну с расплавом, должны быть сухими и нагретыми до 70—80 °С.

Отработанные растворы и электролиты перед спуском в сточные воды должны быть нейтрализованы. Шлам, содержащий токсичные вещества, должен подвергаться обезвреживанию. Полнота нейтрализации и обезвреживания подтверждается данными анализа.

Загрузку в ванны и выгрузку из них крупногабаритных и тяжелых изделий массой более 20 кг необходимо осуществлять грузоподъемными устройствами (кран, тельфер и др.).

Чистку ванн и другого оборудования, а также штанг, электроконтактов, анодов, анодных крючков следует производить с увлажненной поверхности.

Извлечение упавших деталей и подвесок из ванн осуществлять специальными приспособлениями или устройствами.

25.8. КОНТРОЛЬ ЗА ВЫПОЛНЕНИЕМ ТРЕБОВАНИЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

Контроль воздушной зоны на содержание пыли и вредных веществ необходимо систематически осуществлять по методикам, утвержденным Министерством здравоохранения СССР, ГОСТ 12.1.005—76, ГОСТ 12.1.014—79 и ГОСТ 12.1.016—79. График анализа воздуха в зависимости от конкретных условий производства устанавливается и утверждается администрацией предприятия.

При любых изменениях технологического процесса (смена оборудования, режимов обработки, введение новых компонентов в состав электролита или раствора и т. п.) необходимо произвести внеочередной анализ. При обнаружении вредных веществ в воздухе рабочей зоны в количестве, превышающем предельно допустимые концентрации, работа должна быть приостановлена и приняты меры по дегазации помещения и устранению причин, вызвавших загазованность воздушной среды.

Контроль за технологическим оборудованием, создающим шум в воздушной среде, следует проводить по ГОСТ 20445—75.

Контроль оборудования, создающего вибрацию, следует проводить на соответствие требованиям ГОСТ 16778—73, ГОСТ 8.246—77, ГОСТ 13731—68.

Контроль электробезопасности следует проводить в соответствии с требованиями «Правил технической эксплуатации электро-

установок потребителей и правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», утвержденных Госэнергонадзором СССР.

Контроль уровней освещенности следует проводить в соответствии с Методическими указаниями, утвержденными Министерством здравоохранения СССР.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 25.1. *Серебряный Л. А.* Безопасность труда при нанесении гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1980. 72 с.
- 25.2. *Ямпольский А. М., Ильин В. А.* Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение, 1981. 270 с.
- 25.3. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. *А. М. Гинберга*. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.

- Автоматические линии 774
- Алмазное выглаживание 80
- точение и фрезерование 79
- Алюминий, активирование 147
- виды отделки 402
- окрашивание и тонирование 458
- осаждение металлов 403 — См.
- также Осаждение на алюминий
- пассивирование 450
- подготовка поверхности 403—407
- применение 402
- травление 128, 132, 549
- фосфатирование 481, 482
- Алюминирование 588
- Анализатор АСК-1 668
- Анодное оксидирование:
 - алюминия цветное 500, 501
 - окрашивание 506, 508, 510
 - уплотнение 511
 - электронизоляционное 502
- подвеска (оборудование) 661
- твердое 504, 505
- титана 488
- условное обозначение 14
- Анодное травление 135
- Аноды 231
- нормы расхода 713
- Антифрикционные покрытия 261
- Барaban переносной 648
- Барabаны перфорированные 64
- Безопасность труда, контроль 725
- Белая жезь, электролиты 252
- Бериллий, назначение покрытий 308
- свойства 308
- травление 134
- электролиты осаждения 308, 589
- Бисульфит натрия 690
- Благородные металлы, полирование 57
- Бокса — Уильсона метод 595
- Бронза 486
- бериллневая 333
- Бронзирование, электролиты 184
- Буферные добавки 367
- Ванадий, назначение покрытий 310
- свойства 310
- электролиты осаждения 310, 589
- Вибрационные барабаны 66
- камеры 66
- Виброгалтование 64—66
- назначение 66
- технология 67, 69
- установка 645
- Виброобкатывание 81, 82
- Виброустановки 67
- классификация 68
- модели и типы 69
- технические параметры 70
- Визуально-оптические методы 623
- Визуальные методы 623
- Визуальный контроль 50
- Висмут, назначение покрытий 309
- свойства 309
- электролиты осаждения 309
- Вихретоковый метод контроля 614
- Вихревых токов метод 633
- Вода, виды 24, 25
- качество 675
- ПДК химических компонентов 680
- расход 679, 684, 685
- Водоохраные мероприятия 700
- Водопользование 699
- Водород 122, 218, 369, 388, 438
- Водородная хрупкость 108
- Волнистость поверхности 47, 48
- Вольтамперных характеристик метод 666
- Вольфрам, назначение покрытий 314
- подготовка поверхности 425—427
- свойства 314
- травление 134
- электролиты осаждения 315, 424, 588
- — — сплавов с железом 317
- — — — кобальтом 316
- — — — никелем 316
- — — — хромом 316
- Восковые композиции для форм 560
- Восстановители 385
- для химических покрытий 366
- Выравнивание 190
- Выравнивающие добавки 190
- Выход по току, датчик 665
- Галлий, назначение покрытий 306
- свойства 306
- электролиты осаждения 306, 307
- Галтование 60
- мокрое 61
- подводное 65
- растворы для шлифования и полирования 63
- объемы деталей и абразивов 61
- сухое 60, 61, 65
- Гальваноабразивная обработка 73
- Гальванопластика 555
- Германий, назначение покрытий 312
- свойства 312
- электролиты осаждения 312
- Гидромеханическая обработка 72
- Гидропескоструйная обработка 74, 76
- Гипсовые формы для ГП 560
- Гравиметрический метод контроля 116

Графитирование 563

Дегидрогенизация 369

Декоративное полирование:
потеря толщины покрытия 57
технология 57

Декоративные покрытия, обозначения 16

Депассиваторы 431

Деполяризация 341

Дефекты анодного оксидирования алюминия 496

— бронзирования 183

— гальванопокрытий 623

— железнения 208

— золочения 286

— латунирования 181

— лужения 253, 255

— меднения 173

— никелирования 194—196

— пассивной пленки на магнии 449

— поверхности 52, 53, 58, 61

— свинцевания 243

— серебрения 271

— хроматирования 439

— хромирования 237

Деформации гибкого катода метод 632

Дехромирование 229

Диэлектрики:

активирование 521, 538

меднение 611

сенситизирование 522

способы металлизации 512

Долговечность покрытий 612

Драгоценные металлы, регенерация 702, 706

Дробеструйная обработка 79

Дробеструйная обработка 45, 76

Дробеструйные установки 78, 79

— правила безопасности 724

Дробь 77

Железа сплавы (осаждение):

с никелем 208, 364

— фосфором 210

— хромом 209

— цинком 209

Железные, электролиты:

приготовление 207

с сульфокислотами 205

смешанный 581

сульфаматный 580

сульфатно-хлоридный 205

сульфатный 204—206, 580

фторборатный 580

хлоридный 204, 206, 360, 580

щелочной 580

Железные покрытия, назначение 203

свойства 203, 581, 611

структура 207

Загрязнения поверхности 87, 139

Загрязняющие вещества 700

Заусенцы, удаление 142

Защитно-декоративные покрытия 13, 228, 258, 327

Защитные маски, получение 544

— покрытия 13

Золота сплавы, электролиты осаждения 283—285

Золото, назначение покрытий 273

— регенерация 704

— свойства 277, 279

— толщина покрытия 23

— травление 549

Золочение химическое 567, 568

— анодные процессы 280

— катодные процессы 280

— электролиты нецианидные 283

— — цианидные 281, 362

— — цитратно-цианидные 362

Изгиба метод 629

Износостойкие покрытия 211, 228

Иммерсионное осаждение 366, 368

Импregnированные сорбенты 705

Инвар, травление 134

Ингибиторы 119—122

Индий, назначение покрытий 301

— свойства 301

Индирование 304

— электролиты аммиачно-тарtratные 302

— — сульфаматные 303

— — сульфатные 303

— — трилонатный 304

— — фторборатные 303

— — цианидный 302

Ионитовые мембраны 705

Ионообменная очистка 698

Ион-селективные электроды 668

Ионы тяжелых металлов 691, 695

Иридий, свойства 300

— электролиты осаждения 300

Искрит 465, 467

Кадмий, назначение покрытий 156

— пассивирование 439

— свойства 156

— скорость коррозии 157

Кадмирование:

алюминия 410

контактное 405

расход цианидов 720

электролиты аммиачные 163

— полиэтиленполиаминовые 166

— сульфатные 163

— фторборатные 163, 164

— цианидные 165, 354, 355

Кадмия сплавы (осаждение) 168

— — с никелем (9—23 %) 170

- — — оловом (40—60 %) 169
- Катализаторы 367
- Каталитические яды 369
- Каталитическое разложение 371
- Категории размещения изделий 18
- Катодного восстановления метод 694
- Катодное травление 135
- Катодный ток 344
- Кварц, обезжиривание 516
- Керамика, обезжиривание 516
- Кислоты в гальванотехнике 41
- Кобальт, свойства 200, 583
- Кобальта сплавы (осаждение):
 - с бором 398
 - ванадием 341
 - вольфрамом 341, 584, 585
 - марганцем 341
 - молибденом 340, 341
 - никелем 201, 202, 340
 - никелем и фосфором 340
 - платиной 342
 - фосфором 340
- Кобальтирование химическое, раство-
ры 567
- — — гидразинный 397
- — — гипофосфитный 397
- — — с борсодержащим восстано-
вителем 397
- электрохимическое блестящее 201
- — электролиты сульфаматные 582
- — — сульфатный 201, 582
- — — фторборатный 581
- — — хлоридный 581
- Ковар, травление 134, 549
- Колокольная ванна 647
- Комбинированные гальванопластиче-
ские процессы 590
- Композиционные покрытия 13, 319, 586
 - осажженные без наложения (КП)
тока 319
 - — электрохимические (КЭП) 319
- Компоненты покрытий, условные обо-
значения 15
- Константан, травление 134
- Контакты-держатели 657, 658
- Контроль покрытий, выбор метода 629
- Концентратометр АКРД-671 669
- типа «Фотон» 668
- Концентрация осаждаемого металла,
текущая 669
- Коррозии продукты, удаление 140
- Коррозионная стойкость магния 417
- — пассивных пленок 437, 452, 453
- — покрытий на сплавах Al 408
- — хроматно-фосфатных пленок 438
- — фосфатированной стали 483
- Коррозионные испытания 638—640
- Коррозия, оценка 642
- Красители органические 506
- Краски для трафаретной печати 544
- Крацевание, определение 45, 58
 - окружная скорость щеток 60
 - режим обработки 59
- Крацевания метод 629
- Кремний, индирование 304
- Кристаллит 465, 466
- Кристаллический узор, дефекты 467
- Лакирование 473
- Латунирование 72, 180, 363
- Латунь, оксидирование 486
 - окрашивание и тонирование 457
 - рутенирование 300
 - травление 550
- Лиганды 367, 384, 387
- Лужение контактных площадок 541
 - электролит станинаты 355
 - — хлоридный 355
 - электролиты кислые 251, 252
 - — щелочные 250, 254
- Люминесцентный метод НК 116, 117
- Магниево-сплавы:
 - неметаллические покрытия 487
 - оксидирование 487
 - пассивирование 448
- Магний:
 - подготовка к покрытию 417—419
 - травление 133, 550
 - фосфатирование 482
- Магнитно-гидроабразивная обработка
72
- Магнитные пленки 330, 331
 - — назначение 330
 - — осаждение подслоя 333
 - — — химическое 342
 - — — отжиг 343
- Магнитоиндукционные методы контро-
ля 614
- Магнитомягкие покрытия:
 - свойства 336
 - электролиты осаждения 335
- Магнитотвердые покрытия:
 - коэрцитивная сила 339
 - нанесение защитного покрытия 343
 - свойства 339
 - электролиты осаждения 337
- Маскирование поверхности 542
- Масло, расчет количества 117
- Массовая толщина 619
- Математическое моделирование 671
- Материалы, абразивные 54, 62, 66
 - в гальванотехнике 34—39
 - вспомогательные 42—44
 - для анодов 40, 41
 - — катодов 40, 41, 715
 - — — условные обозначения 14
 - неабразивные 61
 - нормирование расхода 712
 - полирующие 83
 - шлифующие 83

- Матирование («салка») 56
 Материалы, нормирование расхода 712
 Медь сплавы (осаждение):
 с никелем 186
 — и хромом 239
 — свинцом 185
 Медн сульфид, осаждение 569
 Меднение алюминия прямое 410
 — двойное 332
 — диэлектриков 536, 538
 — печатных плат 530, 535, 539
 — расход цианидов 720
 — струйное 577
 — химическое 566
 — цинка 406, 420
 — электролит аммиачный 178
 — — гексациано-(II) ферратный 178
 — — глицератный 178
 — — кремнефторидный 172, 575
 — — пиррофосфатный 175, 576
 — — сульфатный 171, 357, 575
 — — тартратный 576
 — — фторборатный 172, 357, 575
 — — хлоридный 172
 — — цианидный 174, 357, 576
 — — этилендиаминовый 177
 Медные покрытия, назначение 170
 — свойства 576
 Медь 23
 — активирование 146
 — окрашивание и тонирование 457
 — оксидирование 485, 486
 — пассивирование 147, 441
 — регенерация 711
 — свойства 170
 — травление 129, 541, 549
 — хромирование 213
 Мельхиор 185
 — травление 134
 Металлизация, качество 528
 — неметаллов 511, 527
 — — стадии 512
 — сквозных отверстий МПП 534
 — химическая 520
 — электрохимическая 525
 Металлические покрытия 13
 — — технологические схемы нанесе-
 — — ия 329
 — — характеристики 528
 Метод КАСС 641
 — КОРОДКОТ 641
 — построения I—s-кривых 667
 Микронтерферометры 49
 Микрорельеф поверхности 48
 Микроскопы 49, 622
 Многослойные покрытия 17, 228
 Молибден, назначение покрытий 317
 — нанесение покрытий 424—427
 — свойства 317
 — травление 134, 550
 — электролиты 318, 588
 Молибдена сплавы (осаждение):
 с железом 319
 — кобальтом 319
 — никелем 318, 319
 Монель-металл 134, 185
 Моющие средства, свойства 103
 — — синтетические (СМС) 101
 — — состав 102
 Навивки метод 629
 Неводороживание 352, 607, 608
 Нагрева метод 630
 Наложения фильтровальной бумаги
 метод 628
 Нанесения сетки метод 630
 Нейтронный абсорбциометр типа
 АБСОМ 668
 Нестационарный электролиз 349
 — — эффективность 351
 Нефелометрический метод контроля
 116
 Неметаллические неорганические по-
 крытия 13, 15
 Никелевые покрытия:
 активирование 406
 блестящие 607
 двухслойные 191
 заменители 187
 назначение 186, 401
 пассивирование 446
 Никелирование:
 алюминия 411
 блестящее 190, 191
 матовое 188
 печатных плат 540
 полублестящее 193
 трехслойное 193
 химическое, растворы 567
 — — борогидридные 383
 — — гидразиновые 386, 395
 — — гипофосфитные 384
 — — кислые 372
 — — с борзотсодержащими восста-
 новителями 388
 — — — диметилбораном 386
 — — — диэтиламинбораном 386
 — — — щелочные 373
 электролиты осаждения твердого ни-
 келя 406
 — — тонкого слоя никеля 406
 — сульфатные 197, 578
 — сульфатные 187, 359, 577
 — фторборатные 196, 578
 хлоридный 577
 цитратно-аммиачный 578
 черное 198, 199
 электроформование 579
 Никель 23
 — окрашивание и тонирование 459

- регенерация из сточных вод 710
- свойства 186
- травление 550
- Никеля сплавы (осаждение):**
 - никель-сил 194
 - никель-сил-хром 193
 - с железом и молибденом 600
 - индием 200
 - кобальтом 583, 584
 - марганцем 584
 - рением 200
 - титаном 199
 - фосфором 372
- Нисбий, назначение покрытий 310**
 - свойства 310
 - электролиты осаждения 310, 589
- Нихром, травление 134**
- Обезжиривание 88**
 - в органических растворителях 91
 - — СМС 101
 - — щелочных растворах 96, 99
 - двухстадийное, растворы 106
 - контроль 116
 - корзины 657
 - растворители 515, 516
 - совмещение с травлением 114
 - установка 646
 - электрохимическое 91, 109
 - эмульсионное 105
- Обкатывание 81**
- Окалина 118, 137, 139**
- Окрашивание 17, 455, 457**
- Оксидирование:**
 - анодное электроизоляционное 502, 503
 - кислое 488
 - химическое 17
- Олово, пассивирование 447**
 - покрытия блестящие 256, 258
 - — оплавление 255
 - — назначение 250
 - свойства 249
- Оптимизация, параметры 594**
- Оптические методы НК 622, 623**
- Осаждение на Al, электролиты:**
 - кадмирования по контактному слою цинка 410
 - меднения цианидный 409—411
 - никелирования сульфатный 411
 - покрытия сплавами Sn—Pb 412
 - свинцевания 412
 - серебрения 407, 412
 - хромирования 411
 - цинкования блестящего 409
 - сульфатный 409
 - цианидный 409
 - фторборатный 409
 - эматалирования 498, 499
- Осний, свойства 301**
 - электролит осаждения 301
- Осиастка технологическая 655**
- Осталинаание 203**
- Очистка деталей, режимы 95**
- ПАВ 88—90, 96, 108, 153, 516, 670**
- Палладий, назначение покрытий 294**
 - регенерация 707
 - свойства 23, 294
- Палладирование:**
 - концевых контактов 539
 - химическое, растворы 568
 - электролит аминохлоридный 294
 - нитритный 296
 - сульфатный 295
 - фосфатный 296
 - хлоридный 296
- Палладия сплавы (осаждение):**
 - с индием 298
 - кобальтом 298
 - никелем 298
- Пассивирование 147, 432**
 - химическое 432
 - цинковых и кадмиевых покрытий 433
 - электрохимическое 437
- Пассивная пленка, цвет 437**
- Паст метод 628**
- Пасты, полирующие и шлифующие 84**
 - состав 85
 - травильные 125
- ПДК веществ в промывной воде 24**
- Пеногасители 108**
- Переменный ток тока 346, 347**
- Переенапряжение 348**
- Периодический ток 344**
- Пескоструйная обработка 45, 74, 403**
- Печатные платы, двусторонние 530**
 - — классы точности 531
 - — методы изготовления 532, 533
 - — многослойные 533
- Планетарная обработка 70**
- Планирование эксперимента 594, 596**
- Пластмассы для форм 560, 561**
 - обезжиривание 515
 - травления растворы 517—519
- Платина, свойства 287**
- Платинирование:**
 - назначение 287
 - химическое, раствор 568
 - электролиты 362
 - диаминонитритные 289
 - сульфатный 288
 - фосфатный 288
 - щелочной 288
- Платиновые покрытия, заменители 287**
- Поверхность:**
 - подготовка механическая 44
 - требования к качеству 52
- Подвески 654, 659, 660**

Подложки для осаждения магнитных пленок 331
 — — — — материалов 332
 Пожароопасность растворителей 92
 Покрытия, классификация 13
 — обозначения 13
 — способы нанесения 14
 — степень шероховатости 16
 Полировальные круги 86
 — станки 645
 Полирование, декоративное 45
 — подводное 646
 — химическое 150, 151
 — электрохимическое 150, 151
 Полирования метод 629
 Пористость 257, 352
 — канальчатая 229
 — контроль 627
 — механическая 230
 — точечная 229
 — хромовых покрытий 220, 224
 Порошки металла, нанесение 564
 — для КЭП и КП 221
 Постоянного наращивания метод 535
 Потенциал, зависимость от времени 348
 Прерывистый ток 345
 Прибор ЗЧПГ-2 668
 — теневого сечения 49
 Приведенный сток 700
 Приспособления, требования 724
 Проекторы 624
 Производственное оборудование, требования 722
 Производственные помещения, требования 721
 Промежуточные покрытия 414, 417, 421
 Промывка 115, 328
 — деталей 679
 — комбинированный метод 683
 — способы 682
 — струйный метод 682
 — схема 681
 Промывные ванны, нормы обмена воды 328
 Профилографы 49
 Профилографы-профилометры 49
 Профилометры 49
 Прочность сцепления покрытий 601, 602
 Прямого измерения толщины метод 616
 pH, влияние на скорость осаждения 387
 pH-датчики 665
 pH, определение 375
 Радиационное давление 110
 Радиоаппаратура, очистка 110
 Радиометрический метод 617
 Разделительный слой:

восковый, растворы 571
 химическое получение 571
 Разрыва пленки воды метод 117
 Расплавы, правила безопасности труда 725
 Растворители органические 91—93
 Растворяюще-эмульгирующие средства (РЭС) 103, 104
 Растворы, безопасность труда 725
 Растяжение метод 630
 Реагентный метод регенерации 708
 Реверсирование тока 352
 Регрессионный анализ 595
 Рельеф поверхности:
 — химическое травление 548
 — электрохимическое оксидирование 551
 Рельеф покрытия, методы получения 542
 Рений, назначение покрытий 304
 — свойства 304
 — электролиты кислые 305
 — — щелочной 305
 Рентгенотелевизионный метод 634
 Ржавчина 118, 139
 Родий 23
 — покрытия, назначение 289
 — свойства 289
 — электролиты сульфаматные 293
 — — сульфатные 290
 — — фосфатные 293
 — — хлоридный 293
 Рутений, назначение покрытий 298
 — свойства 298
 — электролиты на основе нитридо-хлоридного комплекса 300
 — — нитрозохлоридный 299
 — — сульфаматный 299
 — — сульфатный 299
 Сварные соединения 52, 53
 Свинец, активирование 147
 — свойства 240
 — травление 549
 Свинца селенид, раствор осаждения 569
 Свинца сплавы (осаждение):
 — с висмутом 248
 — — ийдием 247
 — — кадмием 248
 — — марганцем 248
 — — медью 248
 — — оловом 245, 246
 — — — и медью 246
 — — — сурьмой 247
 — — — цинком 246
 — — серебром 249
 — — таллием 248
 — — цинком 248
 Свинца сульфид, раствор осаждения 568

- Свинцевание, алюминия 412
 — электролит кремнефторидный 241, 242
 — — плюмбитный 241
 — — сульфаматный 241, 242
 — — фенолсульфоновый 241, 242
 — — фторборатные 241, 242, 356
 Свинцовые покрытия, заменители 241
 — — назначение 241
 Сглаживание 190
 Серебра сплавы (осаждение):
 с висмутом 276
 — индием 276
 — кадмием 273
 — кобальтом 275
 — медью 275
 — никелем 275
 — палладием 274
 — платиной 275
 — свинцом 276
 — сурьмой 273
 Серебрение:
 алюминия 407, 412
 анодный процесс 266
 аэрозольное 566
 назначение покрытий 265
 химическое 565, 566
 электролиты гексациано-(II) феррат-ные 361
 — иецианидные 269
 — ротанидные 361
 — цианидные 267, 268
 Серебро 23
 — активирование 147
 — защита от потускнения 270
 — комплексные соединения 265
 — свойства 263
 — пассивирование 444, 445
 — регенерация 707
 Серная кислота 121, 122
 Сигнализатор типа CX-1M1 669
 — — СЦ-1M1 669
 Сиитанол ДС-10 31
 Ситалл, обезжиривание 516
 Слоит 465, 468
 Соляная кислота 121, 122
 Спектральные приборы контроля 626
 Специальные покрытия 13
 — обозначения 16
 Сплавы легкоплавкие для форм 559
 Средний (эффективный) ток 345
 Средства индивидуальной защиты 723
 Стабилизаторы 367
 Стабилизирующие добавки 384
 Сталь, активирование 146
 — анодное оксидирование 484, 485
 — никелирование 428—430
 — окрашивание и тонирование 457
 — пассивирование 147, 447
 — травление 121, 135, 549
 — химическое фосфатирование 477
 Сталь коррозионнотойкая, гальвано-покрытие:
 нанесение 424
 подготовка 428, 429
 Сталь хромистая, гальванопокрытие:
 нанесение 424
 подготовка 428, 429
 Статического вдавливания метод 631
 Стекло, обезжиривание 516
 Сточные воды, вязкость 700
 — — классификация 687
 — — нейтрализация 691
 — — очистка реагентная 687—689
 — — электрохимическая 693, 694
 Струйная установка 683
 Струйно-абразивные методы 73
 Струйное споласкивание 683
 Сульфаты, контроль концентрации 236
 Суперинвар, травление 134
 Сушильное оборудование 654
 Таллиевые покрытия:
 заменители 307
 назначение 307
 свойства 307
 электролит перхлоратный 308
 — сульфатный 307
 Таитал, расплав осаждения 589
 Текстура, электролакирование 474
 Текстурированные металлолаковые покрытия (ТМП) 465
 Текстури 465, 469, 471
 Телевизионные дефектоскопы 625
 Тепловизоры 637, 638
 Тепловой метод 635
 Термическая обработка:
 диффузионная 382
 покрытий кобальтовых 398
 — никель—бор 390
 — никель—фосфор 377, 379
 — хромовых 234
 Термометры манометрические 665
 — ртутные 664
 — сопротивления 665
 Технологические процессы получения покрытий 24
 Титан, анодное оксидирование 488
 — назначение покрытий 313
 — нанесение гальванопокрытий 42
 — свойства 312, 420
 — травление 131, 550
 Титанирование, расплавы 589
 — электролит фторборатный 313
 — — хлоридный 313
 — — щелочные 313
 Толщина насыщения 618
 — покрытий 20, 21
 — — контроль 613, 615
 — — ряды 23

Толщиномер «Бетамикромметр-2» 619, 620
— универсальный радиоактивный 619, 620

— электромагнитные 615
— электрохимические 621

Томпак 179

Тонирование 17

— в хроматически яркие цвета 459

— назначение 455

«Топографирование» дефектов 624

Травильно-защитные растворы (ТЗР) 140, 142

Травильный шлам, снятие 138, 139

Травление:

вакуумно-плазменное 551, 552

растворы 549

с применением переменного тока 135

— обезжириванием 114

способы 118

Углеводороды хлорированные 92, 94

Ультразвук 408

— воздействие на электроосаждение 351

— при пассивировании 451

— — серебрении 611

— — хромировании 610

Ультразвуковая обработка 83

— очистка, растворы 111—113

Ультразвуковое оборудование, правила безопасности 724

— обезжиривание 110

— травление 139, 141

Унос электролита, предотвращение 233

Управление гальванопроцессами с помощью ЭВМ 674

Упрочнение поверхности 83

Уровень электролита 233

Уровня датчики 665

Ускорители 367

Условия эксплуатации, группы 20

Факторный анализ 595

Факторы 594

Фильтрация установка 654

Фильтрующие материалы 653

Флуоресцентный метод контроля 116

Фольга, электролиты подготовки поверхности 537

Формы (в гальванопластике) 556

— — комбинированная 562

— — металлическая 557, 558

Фосфатирование:

в цинкофосфатной ванне 477

ванны 477, 478, 480

на основе препарата Мажеф 477

оксидное 480

химическое 475

холодное 479

электрохимическое 483

Фосфатные пленки, защитные свойства 483

Фотоонометр типа ФМ-VI 668

Фотометрические приборы 626

Фоторезисты 545—548

Фрезерование, химическое 142, 144

— электрохимическое 143, 145

Халькогенидные пленки 568

Химические вещества:

расчет норм 716

требования к хранению и транспортировке 722

Химические покрытия:

назначение 400

подготовка сплавов 369

Химическое восстановление:

механизм 369

преимущества 365

скорость осаждения 371, 372

Хоингование 234

Хром 23

— регенерация 708

— свойства 210

— скорость осаждения 216

— травление 549

— шестивалентный 689, 694

— электролитический 218

Хрома соединения, стандартные потенциалы 210

Хрома сплавы (осаждение):

с ванадием 239

— молибденом 239

— — и ванадием 240

Хромагит 465, 469, 471

Хроматирование 17

— мелких деталей 433

— хромосфатное, раствор 438

Хроматные пленки 606

Хромирование:

алюминия 411

внутренней поверхности 232

изоляция мест, не подлежащих покрытию 233

меди 213

оптимизация 599

особенности технологии 233

подвеска 660, 662

пористое 229

предварительная механическая обработка 213

— термическая обработка 214

проточное 227

размерное 230

расход хромового ангидрида 718

режим 217

с применением ультразвука 359

Хромирования электролиты 215

- с добавками органических соединений 227
- саморегулирующиеся 222
- сверхсульфатный 222
- тетрахроматный 223, 225
- фторидные 221
- хромкадмиевый 225
- хромцидниковый 225
- экспресс-контроль 236
- Хромовые покрытия, типы 211
 - блестящие 211
 - двухслойные 211
 - матово-блестящие 211
 - матовые 211
 - микролегированные 239
 - молочные 211
 - черные 211
- Хромовый ангидрид, контроль концентрации 236, 237
- Цветные металлы 702
 - покрытия, способы получения 17
- Центрифугирования метод 236
- Центробежная обработка 72, 73
- Центробежно-планетарные установки 71
- Центробежно-ротационная каскадная обработка 71
- Цианид натрия, нормирование 719
- Цинк 23
 - активирование 147
 - вводов хромирования 432, 434, 437
 - контактное осаждение на Al 403
 - свойства 155
 - скорость коррозии 157
 - травление 403
- Цинкатная обработка 334
- Цинкование, алюминия 404
 - расход цианидов 720
 - электролиты, аммиачный 354
 - кислые 353
 - пирофосфатные 162
 - полистилендиаминовый 262
 - сульфатные 158
 - фторборатные 159
 - хлораммонийные 159, 160
 - цианидные 161, 354
 - цинкатные 161, 354
 - щелочные 352
- Цинковые покрытия:
 - анодное оксидирование 486
 - назначение 156
 - слоистый узор, получение 473
 - текстура, получение 473
 - фосфатирование 481, 482
- Цинковые сплавы:
 - для форм гальванопластики 559

- окрашивание и тонирование 457
- с индием, электролиты 168
- кобальтом, электролиты 167
- никелем, электролиты 167, 364
- Циркониевые покрытия:
 - назначение 311
 - нанесение 311
 - свойства 311

- Черные металлы, активирование 208
- Чугун, травление 121, 123
- хромирование 213
- Чугунное литье, травление 138

- Шарики стеклянные 77
- Шероховатость поверхности:
 - влияние подготовки поверхности 50
 - покрытий 52
 - классы 47
 - основного металла 52
 - оценка качества 49
 - параметры 50
 - приборы для определения 49
 - контроля оптические 625
 - соотношение высотных параметров и базовой длины 47
 - термины и определения 46
- Шлифовальные круги 86
- Шлифование, контроль качества 51
 - декоративное 45
 - — скорость 55
 - — технология 54
 - ленточное 60
 - оборудование 86
 - подводное 64
 - после хромирования 234, 235

- Щелочи в гальванотехнике 42
 - свойства 97

- Эксплуатация изделий, условия 18
 - покрытий (ГОСТ 15150—69) 20
- Электролиз 709
- Электрокоагулирование 708
- Электролакирование текстуры 474
- Электролиз несбалансированный, оптимизация 672
- Электролиты, нормы потерь 717
- Электролиты-суспензии 320
- Электроосаждение, стадии 347
- Электрохимический метод контроля 116
- Элемент поверхности, тип 48
- Эмали токопроводящие 564
- Эматирование 17, 498, 499
- Эмульгаторы 96
- Эмульсионная очистка 89
- Эмульсионные композиции 105
- «Эффект звукового ветра» 351

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

[Федор Федорович АЖОГИН], Макс Абрамович БЕЛЕНЬКИЙ, Игорь Евгеньевич ГАЛЛЬ, Михаил Иосифович ГАРБЕР, Владимир Ефимович ГЕНКИН, Александр Миронович ГИНБЕРГ, Татьяна Александровна ГИНБЕРГ, Ксения Михайловна ГОРБУНОВА, Эдуардас Станиславас-Бенедиктович ДАВИДАВИЧЮС, Полина Ирмовна ДЫМАРСКАЯ, Анатолий Федорович ИВАНОВ, Михаил Валерьевич ИВАНОВ, Татьяна Андреевна ИВАНОВА, Лев Ильич КАДАНЕР, Белла Яковлевна КАЗНАЧЕЙ, Андрей Анатолевич КЕТКОВИЧ, Юрий Михайлович КОБЕЛЕВ, Людмила Леопольдовна КРАВЧЕНКО, Ирина Федоровна КУШЕВИЧ, Надежда Михайловна ПРУТКОВА, Олег Игоревич РАТЬКО, Ренат Салыхович САЙФУЛИН, Людмила Дмитриевна СЕДОВА, Виктор Александрович СИНЕЛЬНИКОВ, Константин Федорович СКВОРЦОВ, Исая Иосифович СТАВНИЦЕР, Нина Яковлевна ФЕДОТОВА, Антонина Арсентьевна ФЕДУЛОВА, Михаил Ефимович ФРОЛОВ, Алла Львовна ЧЕГОРЯН, Мудис Ионович ШАЛКАУСКАС, Алексей Иванович ШИЛИН, Михаил Александрович ШЛУГЕР, Андрей Петрович ЭЙЧИС, Арунас Ионович ЯГМИНАС

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Под редакцией Александра Мироновича ГИНБЕРГА, Анатолия Федоровича ИВАНОВА, Людмилы Леопольдовны КРАВЧЕНКО

Редактор издательства Л. М. Гордон
Художественный редактор Ю. И. Смуригин
Технический редактор Г. Б. Жарова
Корректоры: В. М. Гриндига, Ю. Н. Королева

ИБ № 2451

Сдано в набор 25.02.87. Подписано в печать 24.06.87. Т-13252.
Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага книжно-журнальная. Гарнитура литературная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 46,0. Усл. кр.-отт. 46,0. Уч.-изд. л. 55,05.
Тираж 27300 экз. Заказ 54. Цена 3 р. 20 к. Изд. № 0856

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Моисеевка, 10.